

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Schriftleitung: Der Sekretär der mathematisch-naturwissenschaftlichen
Klasse E. Schweidler unter Mitwirkung von E. Abel, J. M. Eder,
F. Emich, R. Kremann, H. Mark, A. Skrabal und E. Späth

Geschäftsführende Herausgeber:

H. MARK und F. WESSELY

69. Band.

Mit 65 Textfiguren



Leipzig und Wien 1936

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G.
Wien und Leipzig

A
B
D
F
F
H
H
H
J
K
K
K
K
L
M
M
M
P

200

Inhalt

	Seite
<i>Abel E., Schmid H. und Pollak F., Kinetik der Oxydation von Ferro-Ion durch salpetrige Säure. (Mit 2 Textfiguren.)</i>	125
<i>Benndorf O., Über Anthracen-1, 2-dicarbonsäure-anhydrid</i>	420
<i>Dostal H., Grundlagen einer Reaktionskinetik der Mischpolymerisationen</i>	424
<i>Franke A. und Kroupa A., Studien über cyclische Äther aus Glykolen</i>	167
<i>Freudenberg K., Die Methodik der Konstitutionsermittlung hochmolekularer Naturstoffe</i>	144
<i>Haworth W. N., The Size of Polysaccharide Molecules</i>	314
<i>Holter H. und Linderström-Lang K., Enzymverteilung im Protoplasma. (Mit einer Textfigur.)</i>	292
<i>Hüttig G. F., Über den Verlauf von Reaktionen, an denen feste Stoffe teilnehmen. (Mit 11 Textfiguren.)</i>	42
<i>Jantsch G. und Wein K., Über die Schmelzpunkte, insbesondere der Bromide. (Mit 2 Textfiguren.)</i>	161
<i>Kahovec L. und Reitz A. W., Studien zum Ramaneffekt LXI. (Mit 2 Textfiguren.)</i>	363
<i>Kailan A. und Melzer W., Der Einfluß von Neutralsalzen auf Veresterungsgeschwindigkeiten und Viskositäten in äthylalkoholischer Salzsäure. (Mit einer Textfigur.)</i>	377
<i>Kratky O. und Giacomello G., Der Kristallbau der Paraffincarbon-choleinsäuren. (Mit 3 Textfiguren.)</i>	427
<i>Kremann R. und Fruhwirth O., Die Ultraviolettabsorption und Orientierungspolarisation der binären Gemische: Allylsenföhl-Piperidin. (Mit 11 Textfiguren.)</i>	319
<i>Lotmar W. und Meyer K. H., Über den Feinbau des kristallisierten Kautschuks. (Mit 3 Textfiguren.)</i>	115
<i>Moles E. und Toral T., Die Molarverhältnisse $\text{CO}_2:\text{O}_2$ und $\text{N}_2\text{O}:\text{O}_2$. (Mit einer Textfigur.)</i>	342
<i>Müller W. J., Die Lokalstromtheorie der Metallpotentiale II. (Mit einer Textfigur.)</i>	437
<i>Müller W. J. und Nachtigall E., Zur Theorie der Passivitätserscheinungen XXX (Mit 5 Textfiguren.)</i>	1
<i>Pauli W. und Baczewski A., Der Aufbau der Platinsole II, Platin-Hydroxosole. (Mit 4 Textfiguren.)</i>	204

a. L. H.

IV

	Seite
<i>Pestemer M. und Schmidt G.</i> , Über ein neues Polarisationsphotometer zur visuellen Bestimmung von Schwärzungsdifferenzen und seine Anwendung in der photographischen Spektralphotometrie. (Mit 9 Textfiguren.)	399
<i>Philippi E., Hendgen F. und Hernler F.</i> , Versuche zur Synthese geminal substituierter 6, 6-Dihydro-uracile	270
<i>Przylecki St. J. v.</i> , Die Eigenschaften der Proteine als Funktion ihres Feinbaues. (Mit 3 Textfiguren.)	243
<i>Seka R. und Prosche G.</i> , Über eine neue Synthese des Chrysins und anderer Oxyflavone	284
<i>Skrabal A. und Skrabal R.</i> , Die Dynamik der Formaldehyd-Bisulfit-Reaktion	11
<i>Späth E.</i> , Die natürlichen Cumarine und ihre Wirkung auf Fische	75
<i>Stranski I. N.</i> , Zur Berechnung der spezifischen Oberflächen-, Kanten- und Eckenenergien an kleinen Kristallen. (Mit 6 Textfiguren.)	234

Zur Theorie der Passivitätserscheinungen XXX

Über die anodischen Passivitätserscheinungen an Magnesium in
sauren Lösungen

Von

W. J. MÜLLER und E. NACHTIGALL

Korr. Mitgl. d.
Akad. d. Wissenschaften

Mit 5 Figuren im Text

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe an der Tech-
nischen Hochschule in Wien

(Eingegangen am 15. 7. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 10. 1936)

Während das passive Verhalten von Magnesiumanoden in alkalischen Lösungen schon vor langem beobachtet und untersucht wurde¹, war über Passivitätserscheinungen in sauren Lösungen bisher nichts bekannt. Dies ist offenbar darin begründet, daß es bei der üblichen Verwendung hängender Elektroden durch die starke Konvektion und die leichte Löslichkeit der Magnesiumsalze nicht zur Passivierung kommen konnte.

Es war nun zu erwarten, daß mit Hilfe der von W. J. MÜLLER entwickelten Methode der Passivitätsuntersuchung mit geschützter Elektrode auch in diesem Falle unter Umständen ein passiver Zustand erreichbar sein könnte. In der Tat konnten am Magnesium in sauren Lösungen Passivitätserscheinungen beobachtet werden, die den bei anderen Metallen bekannten grundsätzlich ähnlich sind.

Durch die starke Gasentwicklung und die leichte Löslichkeit der Reaktionsprodukte werden die Messungen sehr erschwert und die Ergebnisse verschleiert, so daß infolge weiter Streuungen die Endergebnisse als Mittelwerte aus einer großen Anzahl von Versuchen entnommen werden mußten.

Die Versuche wurden mit einem Reinmagnesium der I. G. Bitterfeld mit 0,013 % Si, 0,042 % Al, 0,06 % Mn und Spuren von Zn, Fe, Cu an Verunreinigungen durchgeführt.

¹ G. BABOREVSKY, Z. Elektrochem. **11** (1905) 465. — GÜNTHER SCHULZE, Ann. Physik **24** (1907) 43. — DUNSTAN u. HILL, J. chem. Soc. London **99** (1911) 1835. — JIRSA u. LORIS, Z. physik. Chem. **113** (1924) 235.

Die Anordnung der Versuche war dieselbe, wie sie schon von W. J. MÜLLER und E. NOACK² und W. J. MÜLLER und O. LÖWY³ beschrieben wurde. Für rasche Abfälle zeigte sich eine zweite Platinelektrode zum Vorpolarisieren der Netzkathode notwendig, da der am Platinnetz vorhandene Sauerstoff stark depolarisierend wirkt. Die Elektrolysezelle war in einen Thermostaten getaucht und mittels elektrischen Wärmereglers die Temperatur auf $\pm 0.2^\circ \text{C}$ konstant gehalten. Kurz vor jeder Versuchsreihe wurde die Metallfläche auf einer Schmirgelscheibe mittlerer Feinheit abgeschliffen.

Die Passivierung in 1n-Schwefelsäure.

Magnesiummetall löst sich in verdünnter Schwefelsäure unter starker Gasentwicklung auf. Wird ein Magnesiumstab in Form einer geschützten Elektrode in 1n-Schwefelsäure bei Zimmertemperatur anodisch polarisiert, so zeigt ein allmähliches Sinken der Stromstärke bis auf etwa den dritten Teil des anfänglichen Wertes, daß das Magnesium passiver geworden ist. Die Wiederaktivierung erfolgt am besten durch kurzes Ausschalten des Stromes und gleichzeitiges Pinseln der Metalloberfläche, worauf die allerdings unvollkommene Passivierung wiederholt werden kann. Die ersten Passivierungsversuche an der frischgeschliffenen Elektrode ergeben nur einen ganz geringen undeutlichen Abfall und erst nach öfterer Belastung ist ein starker und gleichmäßiger Abfall zu erreichen; wahrscheinlich wird erst durch eine Aufrauhung der Metalloberfläche das Bestehen einer Deckschichte ermöglicht.

Die Passivierung, am Amperemeter beobachtet, geht auf folgende Weise vor sich: Zuerst bleibt die Stromstärke ziemlich konstant, sinkt dann anfangs langsam, später immer rascher und bleibt etwa beim halben bis dritten Teil des Anfangswertes unter unregelmäßigem Schwanken stehen.

Bemerkenswert ist die Veränderung des Aussehens der Metalloberfläche während dieses Vorganges. Nach dem Einschalten des Stromes wird die glänzend geschliffene Metallfläche matt und überzieht sich mit einer weißen Schicht. Bisher ist die Stromstärke nur ganz wenig gefallen. Nun wird die Fläche grau und

² Mh. Chem. 48 (1927) 528.

³ Mh. Chem. 49 (1928) 47.

schließlich ganz schwarz. Diese schwarze Schicht bekommt aber bald Sprünge, durch die das helle Metall durchblickt und verschwindet noch vor dem raschen Abfall vollständig. Die Oberfläche ist jetzt wieder matt hellgrau und behält dieses Aussehen während des weiteren Abfalles bei.

Die Gasentwicklung ist während des ganzen Vorganges und auch nach erfolgter Passivierung sehr stark; es ist daher auch eine mikroskopische Betrachtung der Veränderungen an der Oberfläche nicht möglich. Das Metall wird anodisch und chemisch aufgelöst und es bildet sich eine glatte, flache Mulde.

In Tabelle 1 ist ein solcher Abfall in einer 1n-Schwefelsäure bei 20° C und bei einer Spannung von 6 Volt verfolgt und gleichzeitig das Aussehen der Elektrodenoberfläche beschrieben und derselbe in Fig. 1 dargestellt.

Tabelle 1.

Sekunden	A/qcm	$i_0 - i$	$L = -\frac{1}{i_0 - i}$	$H = \frac{2.3}{i_0} \log \frac{i_0 - i}{i^0}$	$L + H$	$\frac{1}{i^2}$	Aussehen der Metallfläche
0	0.525	0	—	—	—	3.62	metallisch glänzend
6	0.530	-0.005	—	—	—	3.56	matt weiß
12	0.520	+0.005	-200	-8.9	-208.9	3.70	matt weiß
18	0.520	0.005	-200	-8.9	-208.9	3.70	matt grau
24	0.517	0.008	-125	-7.9	-132.9	3.75	grau dunkel
30	0.510	0.015	-66.7	-6.8	-73.5	3.85	wird schwarz
36	0.508	0.017	-58.8	-6.5	-65.3	3.87	schwarz
42	0.504	0.021	-47.6	-6.1	-53.7	3.94	"
48	0.499	0.026	-38.5	-5.7	-44.2	4.02	"
54	0.497	0.028	-35.7	-5.5	-41.2	4.06	"
60	0.493	0.032	-31.3	-5.2	-36.5	4.12	es bilden sich
66	0.485	0.040	-25.0	-4.9	-29.9	4.26	helle Sprünge
72	0.470	0.055	-18.2	-4.3	-22.5	4.52	und die
78	0.460	0.065	-15.4	-3.9	-19.3	4.72	schwarze
84	0.440	0.085	-11.8	-3.4	-15.2	5.17	Schicht löst
90	0.422	0.103	-9.7	-3.1	-12.8	5.63	sich auf
96	0.400	0.125	-8.0	-2.7	-10.7	6.26	
102	0.370	0.155	-6.4	-2.3	-8.7	7.30	
108	0.330	0.195	-5.1	-1.9	-7.0	9.20	matt hellgrau
114	0.270	0.255	-3.9	-1.3	-5.2	13.73	" "
120	0.270	0.255	-3.9	-1.3	-5.2	13.73	" "

Die Anwendung des Gesetzes der Tiefenbedeckung (W. J. MÜLLER)⁴

$$t_2 - t_1 = B \cdot \left(\frac{1}{i_1^2} - \frac{1}{i_2^2} \right)$$

durch Errechnung der Funktion $\frac{1}{i^2}$ und Auftragung derselben im Bild der Abfallkurve (Fig. 1) zeigt, daß der letzte Teil der Kurve rein hyperbolisch verläuft, d. h. daß dort die Bedeckung der

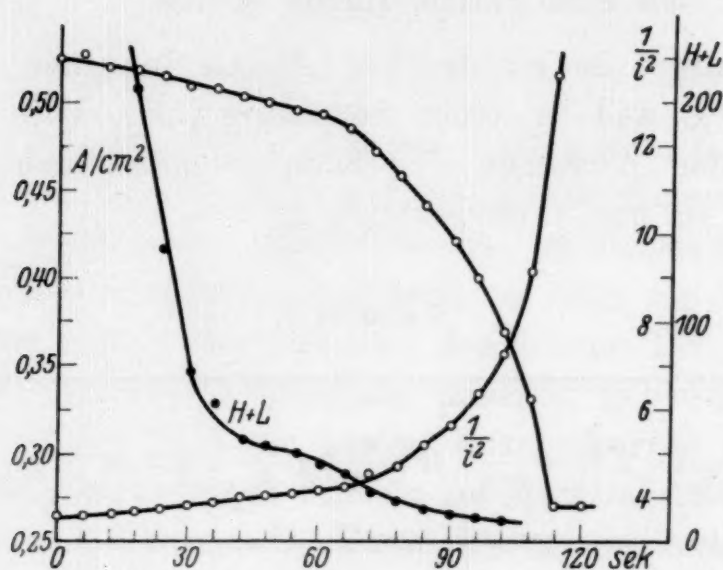


Fig. 1.

Oberfläche schon beendet ist und nun das Wachstum der Deckschicht bei gleichbleibender Porenfläche nur mehr in die Tiefe erfolgt.

Es wurde nun versucht, den in der Arbeit von W. J. MÜLLER und O. LÖWY beschriebenen Zusammenhang zwischen Passivierungszeit t_p und der Anfangsstromstärke i_0 nach der Formel

$$t_p = B \left(\frac{i_0}{F'_0} \right)^{-m}$$

auch auf die Bedeckung der Magnesiumanode anzuwenden. Tabelle 2 zeigt eine Meßreihe, wobei die Anfangsstromstärke i_0 auf 1 cm^2 bezogen und t_p die Zeit vom Schließen des Stromes bis zum beendigten Abfall ist. Diese Werte für die Passivierungszeit sind etwas länger als die mit Hilfe des Tiefenbedeckungsgesetzes errechneten, doch sind letztere infolge der Nebenreaktionen zu

⁴ Vgl. W. J. MÜLLER, Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle und ihre experimentelle Begründung, Berlin, Verlag Chemie 1933.

stark streuend. Die Passivierungszeiten unter 3 Volt und über 12 Volt angelegter Spannung sind nicht zu bestimmen.

Tabelle 2.

Spannung e Volt	Stromstärkeabfall i A/qcm	Pass.-Zeit t_p Sek.
3'0	0'42—0'27	240
4'0	0'45—0'25	170
5'0	0'50—0'26	155
6'0	0'525—0'27	116
6'0	0'53—0'25	126
6'5	0'57—0'35	98
7'0	0'58—0'32	90
7'5	0'60—0'36	74
7'5	0'62—0'36	79
8'0	0'64—0'25	84
8'0	0'66—0'40	69
8'5	0'83—0'60	42
8'5	0'78—0'62	40
9'0	0'83—0'60	43
9'0	0'85—0'59	36
9'5	0'90—0'75	30
9'5	0'84—0'60	32
10'0	0'94—0'62	27
10'0	1'00—0'61	25
10'5	1'10—0'70	21
10'5	1'07—0'71	18
11'0	1'15—0'75	17
11'0	1'17—0'61	16
11'5	1'17—0'50	14
11'5	1'28—0'51	15
12'0	1'34—0'70	12
12'0	1'45—0'72	10

Wird die oben erwähnte Formel logarithmiert, so erhält man die Gleichung einer logarithmischen Geraden

$$\log t_p = \log B - m \log \frac{i_0}{F_0}.$$

Trägt man nun die Werte für die Passivierungszeit als Abszisse und die für die Stromstärke als Ordinate in doppelt-logarithmischem Papier auf, so ergibt sich die Gerade

$$\log t_p = \log 24 - 2'59 \log i_0.$$

Obwohl die Messungen genügend reproduzierbare Durchschnittswerte ergaben, sind die Bereiche der Stromstärkeabfälle sehr verschieden und oft unmeßbar gering. Es wird dabei beispielsweise schon eine geringe Neigung der Elektrodenfläche ein

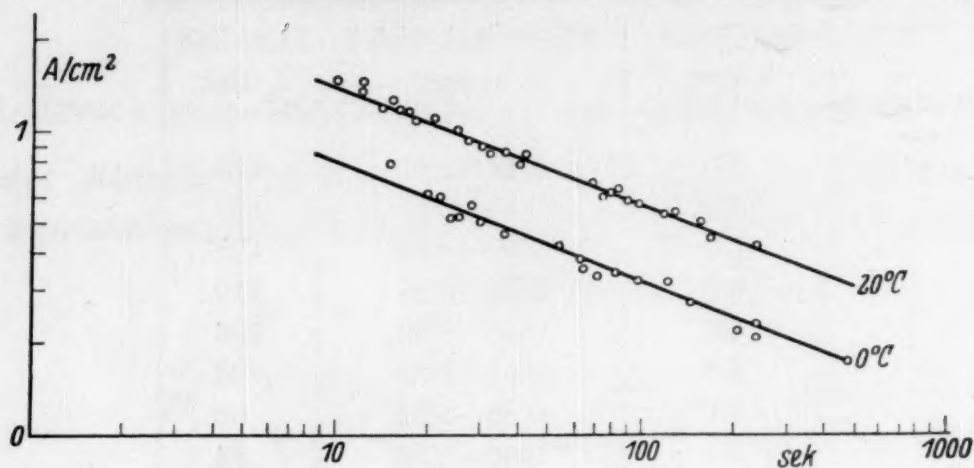


Fig. 2.

Abfließen der konzentrierten Schichte, die infolge der großen Löslichkeit des Magnesiumsalzes sehr dünn ist, den Bedeckungsvorgang behindern. Da aber auch die tiefsten Abfälle nur zu einer unvollkommenen Bedeckung führen, wurden diese Versuche auch unter sonst gleichen Bedingungen in einem auf 0° C abgekühlten Elektrolyten durchgeführt. Dabei wurde eine ganz neue Erscheinung beobachtet.

Die bei 0° C erhaltenen Stromstärkeabfälle erfolgen in 2 Stufen. Der erste Teil des Abfalles ist in allen Erscheinungen ähnlich dem bei 20° C erhaltenen. Dann aber erfolgt ein kurzes Schwanken der Stromstärke und zumeist auch ein geringer Wiederanstieg und daraufhin sinkt die Stromstärke allmählich bis auf ganz kleine Werte. Dabei wird die Oberfläche des Me-

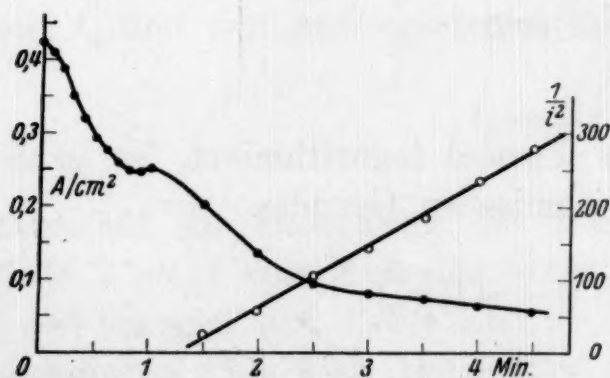


Fig. 3.

talles mattgrau und die Gasentwicklung hört fast ganz auf. Das dabei entstehende Gas in kaum meßbarer Menge besteht zum Teil aus Sauerstoff, während nach dem ersten Abfall nur Wasserstoff gebildet wird.

Dieser zweite Teil des Abfalles entspricht dem Gesetze der Tiefenbedeckung (Fig. 3 zeigt einen Stromstärkeabfall in 1n-H₂SO₄ bei 0° C und 6 Volt). Es wurde daher nur der erste Abfall zu der schon oben angeführten Auswertung verwendet (Tab. 3 und

rch-
fälle
bei-
ein

Fig. 4: Stromstärkeabfall in 1n-H₂SO₄ bei 0° C und 6 Volt) und es ergab die *i*₀/*t*_p-Beziehung eine Gerade von der Gleichung

$$\log t_p = \log 5.4 - 2.54 \log i_0$$

Tabelle 3.

Sekunden	i A/qcm	$i_0 - i$	$L = -\frac{1}{i_0 - i}$	$H = \frac{2.3}{i_0} \log \frac{i_0 - i}{i_0}$	$L + H$	$\frac{1}{i^2}$	Aussehen der Metallfläche
0	0.420	0				5.67	metallisch glänzend
6	0.410	0.010	-100	-8.9	-108.9	5.96	matt weiß → d. grau
12	0.390	0.030	- 33.3	-6.2	- 39.5	6.58	schwarz
18	0.350	0.070	- 14.3	-4.2	- 18.5	8.16	matt hellgrau
24	0.320	0.100	- 10.0	-3.45	- 13.45	9.77	bleibt unver- ändert
30	0.295	0.125	- 8.0	-2.85	- 10.85	11.52	
36	0.277	0.143	- 7.0	-2.55	- 9.55	13.05	
42	0.260	0.160	- 6.25	-2.25	- 8.50	14.81	
48	0.250	0.170	- 5.87	-2.05	- 7.92	16.00	
54	0.243	0.172	- 5.81	-2.00	- 7.81	16.30	

Letztere Gerade und die bei 20° C erhaltenen sind gleich-
laufend und es kann aus dem zeitlichen Abstand der beiden die Tem-
peraturabhängigkeit der Passi-
vierungsvorgänge errechnet wer-
den:

$$a = \sqrt[10]{\frac{t_{p\ 20^{\circ}}}{t_{p\ 0^{\circ}}}} = 2.11.$$

Der Einfluß der Wasser-
stoffionenkonzentration.

Durch Mischung von 1n-
Magnesiumsulfatlösung und 1n-
Schwefelsäure in verschiedenem
Verhältnis wurden Lösungen von
gleicher Sulfat-, aber verschiedener Wasserstoffionenkonzentration
hergestellt. Die bei der anodischen Passivierung des Magnesiums
in diesen Lösungen auftretenden Erscheinungen sind dieselben wie
in 1n-Schwefelsäure. Auch da ist eine weitgehende Bedeckung

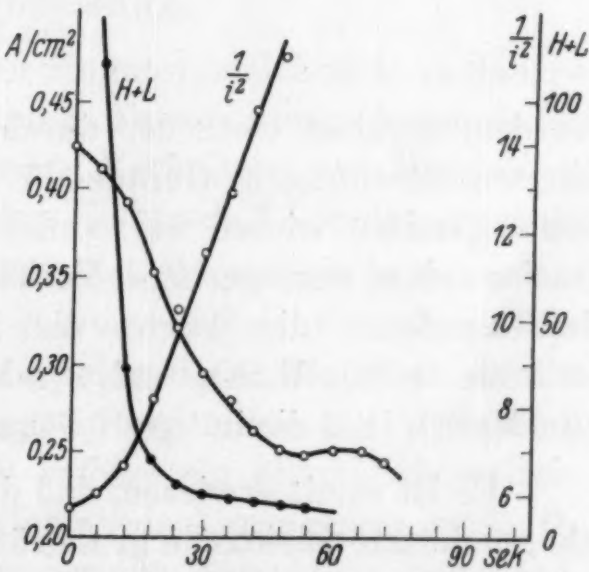


Fig. 4.

erst bei tieferen Temperaturen zu erreichen; je geringer aber die Wasserstoffionenkonzentration ist, um so unbeständiger ist der passive Zustand und um so häufiger steigt die Stromdichte von selbst wieder auf die ursprüngliche Höhe an. In neutraler Magnesiumsulfatlösung endlich ist auch bei hoher Stromdichte nur ein unbedeutender Stromstärkeabfall erreichbar und mit Hilfe des Oszillographen wurde festgestellt, daß auch im Augenblick des Stromschlusses kein Abfall erfolgt. Die Oberfläche des Metalles bedeckt sich in diesem Falle mit einer lockeren, schwarzen Schichte, von der durch die starke Wasserstoffentwicklung zeitweise Teile abgestoßen werden, welche bald in weißes Magnesiumhydroxyd übergehen, die aber immer wieder nachgebildet werden.

Die i_0/t_p -Beziehungen, die bei wechselnder Spannung bei 0° C in Lösungen verschiedener Wasserstoffionenkonzentration erhalten

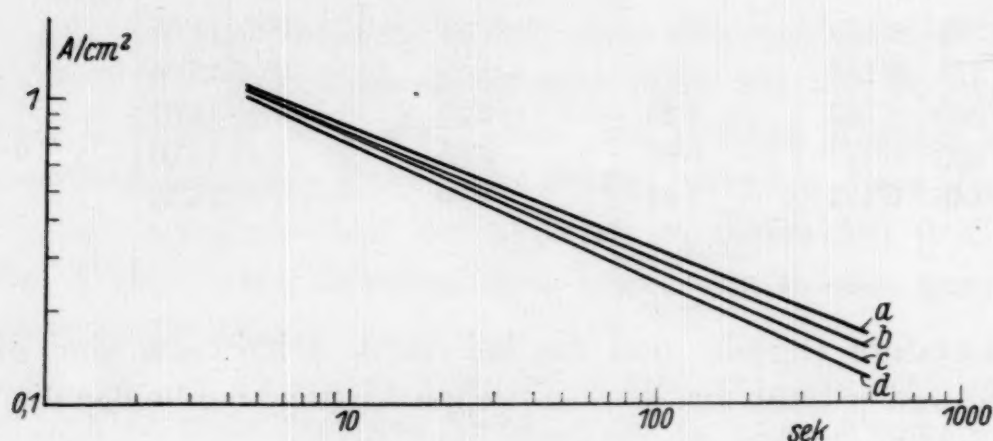


Fig. 5.

wurden, ergaben trotz der durch die schwierige Zeitmessung bedingten Streuungen Gerade in fast gleicher Lage. Die Passivierungszeiten wiesen bei abnehmender Wasserstoffionenkonzentration eine nur geringe Verkürzung auf. In Fig. 5 liegen in der Geraden *a* die Werte, die in 1n-H₂SO₄ gemessen wurden, in *b* die in $\frac{3}{4}$ n-H₂SO₄ und $\frac{1}{4}$ n-MgSO₄, in *c* die in $\frac{1}{2}$ n-H₂SO₄ und $\frac{1}{2}$ n-MgSO₄ in *d* die in $\frac{1}{4}$ n-H₂SO₄ und $\frac{3}{4}$ n-MgSO₄ gemessen wurden.

Es ist somit erwiesen, daß die Passivierung des Magnesiums als geschützte Elektrode grundsätzlich nach den gleichen Gesetzmäßigkeiten vor sich geht wie die Passivierung anderer Metalle. Eine noch nicht geklärte Tatsache stellt dabei das Auftreten der schwarzen Bedeckung dar, wie sie schon früher in neutralen Lösungen von BEETZ⁵ beobachtet worden war.

⁵ Pogg. Ann. 147, 45.

Das anodische Verhalten des Magnesiums in Salzsäure und Salpetersäure.

Magnesiummetall löst sich in Salzsäure jeder Konzentration unter stürmischer Wasserstoffentwicklung auf. Wird unter gegebenen Versuchsbedingungen eine Spannung unter 6 Volt angelegt, so bleibt die Oberfläche des Metalles blank und die Wasserstoffentwicklung wird noch stärker. Bei Spannungen über 6 Volt bedeckt sich die Metallfläche wenige Sekunden nach Stromschluß mit einer schwarzen Schicht, die durch das stürmisch entwickelte Gas vielfach aufgerissen wird, so daß durch die gebildeten Risse das blanke Metall erscheint, die aber immer wieder nachgebildet wird. Die Versuche wurden unter verschiedenen Spannungen und bei wechselnden Konzentrationen durchgeführt, es wurde jedoch nie ein Stromstärkeabfall beobachtet.

In Salpetersäure ist Magnesium ebenfalls gut löslich. Bei anodischer Polarisierung sinkt die Stromstärke allmählich bis auf ganz kleine Werte, wobei die Gasentwicklung fast ganz zum Stillstand kommt; das Metall ist passiv geworden. Zu Beginn des Stromstärkeabfalls tritt wieder vorübergehend eine schwarze Bedeckung auf. Infolge vieler Nebenreaktionen führte eine Auswertung der Messungen mittels der Gesetze der Oberflächen- und Tiefenbedeckung zu keinem brauchbaren Resultat.

Zusammenfassung.

Während an einer hängenden Magnesiumelektrode in Säuren auch bei hohen Stromdichten keine Passivierung festzustellen war, hat das Studium des anodischen Verhaltens von Magnesium in Säuren mit Hilfe der geschützten Elektrode folgendes ergeben:

1. Als geschützte Elektrode läßt sich Magnesium in Schwefelsäure passivieren. Die Strom-Zeit-Kurve entspricht in ihrem Typus der Strom-Zeit-Kurve, die man bei anderen Metallen erhält.

Bei 0° wird die Passivierungszeit gegenüber 20° wesentlich verkürzt. Nach dem ersten Abfall erfolgt ein allmählich weitergehender Abfall, der nach dem Tiefenbedeckungsgesetz verläuft, wobei im Endzustand eine nur sehr geringe Menge Gas, bestehend aus Wasserstoff und Sauerstoff, entwickelt wird.

Herabsetzung des p_H durch Zugabe von Mg-Ionen bis zum Ersatz von $\frac{3}{4}$ der Schwefelsäure durch Magnesiumsulfat bewirkt nur eine geringe Verkürzung der Passivierungszeit. Geht man bei gleichbleibender Sulfationenkonzentration mit der Wasserstoff-

ionenkonzentration weiter herunter, werden die Versuchsergebnisse ungenau und es treten starke Schwankungen auf.

Während des Passivierungsvorganges wird noch vor dem raschen Abfall der Stromstärke vorübergehend eine schwarze Deckschicht gebildet.

In neutraler Magnesiumsulfat-Lösung tritt auch bei hoher Stromdichte keine Passivierung ein; es wird nur eine schwarze Deckschicht ohne Änderung der Stromstärke gebildet.

2. In Salzsäure beobachtet man wohl die Bildung der schwarzen Schicht, eine Passivierung tritt aber nicht ein.

3. In Salpetersäure zeigt sich bei höheren Stromdichten ein Abfall der Stromstärke bis zu kleinen Werten — eine Passivierung —, jedoch wird der Vorgang durch Nebenreaktionen gestört, so daß eine rechnerische Auswertung nicht möglich ist.

Die Dynamik der Formaldehyd-Bisulfit-Reaktion

(Ein Beitrag zum Prinzip der mikroskopischen Reversibilität)

Von

A. SKRABAL und R. SKRABAL

wirkl. Mitgl. d. Akad.
d. Wissenschaften

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Eingelangt am 15. 7. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 10. 1936)

§ 1. **Das Problem.** Reversible Reaktionen, die auf zwei oder mehreren Bahnen zu einem Gleichgewichte führen, bilden einen *Reaktionszyklus*¹. Wenn die Geschwindigkeitskoeffizienten des Reaktionssystems voneinander *unabhängig* sind, so kann ein solcher Reaktionszyklus zu einem „*Wegscheider'schen thermodynamischen Paradoxon*“ führen. Wie R. WEGSCHEIDER² vor einem Menschenalter gezeigt hat, *verschwindet* das Paradoxon, wenn zwischen den Koeffizienten bestimmte *Beziehungen* bestehen. Letztere werden durch ein *Prinzip* geregelt, das im Lauf der Jahre verschiedene Namen bekommen hat. Der gebräuchlichste ist „*Prinzip der mikroskopischen Reversibilität*“ (P. M. R.). Er soll im folgenden verwendet werden.

Obwohl das P. M. R. von größter theoretischer Bedeutung und Tragweite ist, indem es das *Fundament der ganzen chemischen Dynamik* (Statik und Kinetik) berührt, ist es bisher noch niemals einer experimentellen Überprüfung unterzogen worden. Der Grund ist in den *Schwierigkeiten* zu suchen, die bei einer solchen Überprüfung zu überwinden sind. Zwar gibt es eine Unzahl von chemischen Reaktionen, die auf zwei oder drei Reaktionsbahnen zu einem chemischen Gleichgewichte führen³, die experimentelle Überprüfung des P. M. R. setzt jedoch voraus, daß sowohl das *Gleich-*

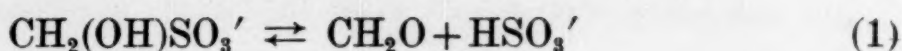
¹ Siehe A. SKRABAL, Mh. Chem. 65 (1935) 275 und Z. Elektrochem. 42 (1936) 228.

² R. WEGSCHEIDER, Z. physik. Chem. 39 (1902) 266 und Mh. Chem. 22 (1901) 849.

³ Siehe A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 33 (1927) 322.

gewicht selbst als auch die Reaktionen, die auf den verschiedenen Bahnen von den *beiden Seiten* der Reaktionsgleichung zu diesem Gleichgewichte führen, ihrer *Geschwindigkeit* nach *meßbar* sind.

Reaktionen, die nach dem heutigen Stand unseres Wissens und Könnens diesen Anforderungen genügen, sind sicher *sehr selten*. Wir glaubten, eine solche Reaktion in der Bildung und dem Zerfall der *Formaldehyd-Bisulfitverbindung* in wäßriger Lösung gefunden zu haben. Der Zerfall des Salzes dieser Verbindung erfolgt nach der Gleichgewichtsreaktion:



und da die freie Formaldehydschwefligsäure nach W. KERP und E. BAUR⁴ eine *starke Säure* ist, gilt diese Schreibweise der Zerfallsreaktion auch für stark saure Lösungen. Auch von der Frage der *Konstitution*⁵ der Aldehyd-Bisulfitverbindung wird die Dynamik der Reaktion *nicht* berührt.

Das *Gleichgewicht* dieser Zerfallsreaktion ist vor vielen Jahren von W. KERP⁶ gemessen worden. Es ist praktisch ganz auf der *Assoziationsseite* gelegen. Das erschwert die Messung der *Dissoziationsgeschwindigkeit*. Hier hilft ein von T. D. STEWART und L. H. DONNALLY⁷ angewandter Kunstgriff. Er besteht in der Messung der Dissoziationsgeschwindigkeit bei *Gegenwart von Jod*. Da letzteres das gebildete HSO_3' praktisch vollkommen und momentan⁸ wegnimmt, läuft die Reaktion (1) *vollständig* ab, und weil die Geschwindigkeit dieser Reaktion von der Jodkonzentration *unabhängig* ist, ist die Zerfallsgeschwindigkeit der Bisulfitverbindung geschwindigkeitsbestimmend. Letztere wird durch Jod *nicht* oxidiert, was aus zahlreichen Beobachtungen der Analytiker hervorgeht⁹.

⁴ W. KERP u. E. BAUR, Arb. d. Gesundheitsamtes 26 (1907) 231.

⁵ BEILSTEIN, Handb. organ. Chem. 1. Ergänzungswerk I (1928) 303 (Fußnote).

⁶ W. KERP, Arb. d. Gesundheitsamtes 21 (1904) 180, 372.

⁷ T. D. STEWART u. L. H. DONNALLY, J. Amer. chem. Soc. 54 (1932) 2333, 3555 u. 3559.

⁸ Vgl. A. SKRABAL u. A. ZAHORKA, Z. Elektrochem. 33 (1927) 42.

⁹ Vgl. u. a. H. BUCHERER u. A. SCHWALBE, Ber. dtsch. chem. Ges. 39 (1906) 2814; E. v. MEYER, J. prakt. Chem. [2] 77 (1908) 61; F. RASCHIG u. W. PRAHL, Liebigs Ann. Chem. 448 (1926) 265; W. LEDBURY u. R. TAYLOR, J. Soc. chem. Ind. 45 T 85—89 nach Chem. Zbl. 1926 I, 3137; J. M. KOLTHOFF, Maßanalyse, 2. Aufl. (Berlin 1931), II. Bd. S. 490; L. H. DONNALLY, Ind. Engng. Chem. 5 (1933) 91.

Das Jod wirkt somit als chemischer Depolarisator, der einen meßbaren Umsatz nach der Dissoziationsseite bewirkt, ohne die Geschwindigkeit der Dissoziation zu beeinflussen. Für sich ist letztere wegen des geringen Umsatzes nicht gut meßbar, wenigstens nicht in saurer Lösung.

Die Messungen von T. D. STEWART und L. H. DONNALLY, die an der Benzaldehydbisulfitverbindung und mit Hilfe von SÖRENSENschen Puffern vorgenommen wurden, haben ein Minimum der Geschwindigkeit bei der Säurezahl $p_H = 1.8$ ergeben. Unsere an der Formaldehydverbindung vorgenommenen Messungen haben ein Minimum bei $p_H = 1.26$ gezeigt, das also nur ein wenig mehr nach der sauren Seite verschoben ist. Weit abseits von diesem p_H verläuft der Zerfall der Formaldehydverbindung als saure bzw. alkalische Hydrolyse.

Bezeichnet C die Formaldehydbisulfitverbindung und gleichzeitig ihre Konzentration, C' ihre zeitliche Veränderlichkeit, so gilt für die Zerfallsgeschwindigkeit die Gleichung einer Nebenwirkung:

$$-C' = (hk_s + k_w + ik_a) C, \quad (2)$$

wo $h = [H']$ und $i = [OH']$ und die indizierten k die drei Konstanten der sauren Reaktion, der unkatalysierten Reaktion und der alkalischen Reaktion bedeuten. Selbstredend sind h und i miteinander durch $hi = w$ verknüpft, wo $w = 10^{-14}$ das Ionenprodukt des Wassers ist. Die Dissoziation der Formaldehydverbindung verläuft somit meßbar auf drei Reaktionsbahnen.

Die Assoziation von Formaldehyd und Bisulfit zur Formaldehydbisulfitverbindung erfolgt hingegen mit einer Geschwindigkeit, die außerordentlich groß und an der Grenze der Meßbarkeit gelegen ist. Durch einen genialen Kunstgriff ist es C. WAGNER¹⁰ gelungen, diese rasche Reaktion meßbar zu gestalten. Er bestand darin, daß diese Reaktion nach der Art der LANDOLTschen Reaktion aus den Reaktionszeiten erschlossen wurde, die bis zum vollständigen Aufbrauch des Bisulfits verstrichen. Wir kommen auf diese sinnvolle Methode im experimentellen Teil zurück.

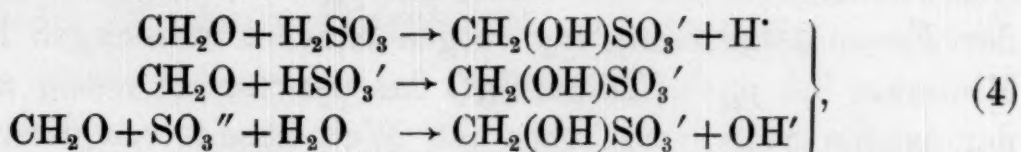
Die Messungen von C. WAGNER haben nun ergeben, daß sowohl das Bisulfition als auch das Sulfition mit dem Aldehyd nach einer bimolekularen Reaktion mit einer bestimmten Geschwindigkeit reagieren. Macht man nun die naheliegende und vollauf be-

¹⁰ C. WAGNER, Ber. dtsch. chem. Ges. 62 (1929) 2873.

rechtigte Annahme, daß das nämliche auch für die *undissoziierte schweflige Säure* gilt, so folgt für die *Bildungsgeschwindigkeit* der Aldehydbisulfitverbindung die Gleichung der *Nebenwirkung*:

$$C' = (k_0 S + k_1 B + k_2 Q) A, \quad (3)$$

wo A die Konzentration des Aldehyds und S, B, Q die der drei Existenzformen der schwefligen Säure H_2SO_3 , HSO_3' und SO_3'' bedeuten. Die drei Glieder der Geschwindigkeitsgleichung (3) entsprechen somit den drei Reaktionen:



deren Verlauf aus der Erfahrung *bekannt* und *gesichert* ist. Somit erfolgt auch die *Bildung* der Formaldehydbisulfitverbindung auf *drei Reaktionsbahnen*.

Es ist nun ein leichtes, die Gleichung (3) der Bildungsgeschwindigkeit mit der Gleichung (2) der Dissoziationsgeschwindigkeit zu Paaren inverser Reaktionen und damit zum Gleichgewicht nach Reaktion (1) in Konnex zu bringen. Ist h die herrschende Wasserstoffionenkonzentration, so gelten die Beziehungen:

$$\left. \begin{array}{l} h B = \delta_1 S \\ h Q = \delta_2 B \\ h i = w \end{array} \right\} \quad (5)$$

wo δ_1 und δ_2 die *beiden Dissoziationskonstanten* der schwefligen Säure bedeuten. Die Gleichgewichte (5) stellen sich erfahrungsgemäß mit überragender Geschwindigkeit ein.

Wir können somit S und Q bzw. h mit Hilfe von (5) eliminieren und erhalten an Stelle der Gleichung (3) für die *Bildungsgeschwindigkeit* der Bisulfitverbindung:

$$C' = (h \lambda_s + \lambda_w + i \lambda_a) A B, \quad (6)$$

worin bedeuten:

$$\lambda_s = \frac{k_0}{\delta_1} \quad \lambda_w = k_1 \quad \lambda_a = \frac{\delta_2 k_2}{w} \quad (7)$$

die *drei Koeffizienten* der sauren, der unkatalysierten und der alkalischen *Bildungsreaktion*.

Für die Geschwindigkeit der *reversiblen Reaktion* folgt somit aus (2) und (6):

$$C' = (h\lambda_s + \lambda_w + i\lambda_a) AB - (hk_s + k_w + ik_a) C \quad (8)$$

und daher für $C' = 0$ oder das *kinetische Gleichgewicht*:

$$\frac{AB}{C} = \frac{hk_s + k_w + ik_a}{h\lambda_s + \lambda_w + i\lambda_a}, \quad (9)$$

also eine *Funktion der Azidität h* , während die *Thermodynamik* nach:

$$\frac{AB}{C} = K \quad (10)$$

eine *Konstante* für den Massenwirkungsbruch fordert.

Die Gleichung (9) ist ein *Wegscheider_{sches} Paradoxon*. Es *verschwindet*, wenn man von der Dreiwegreaktion verlangt, daß die Geschwindigkeiten auf den *drei Bahnen gleichzeitig Null* werden. Wir schreiben die Gleichung (8) in der Form an:

$$C' = h(\lambda_s AB - k_s C) + (\lambda_w AB - k_w C) + i(\lambda_a AB - k_a C), \quad (11)$$

aus welcher das Vorhandensein dreier „*Richtungsdifferenzen*“ deutlicher hervorgeht. Wenn letztere *gleichzeitig Null* werden sollen, so muß gelten:

$$\frac{k_s}{\lambda_s} = \frac{k_w}{\lambda_w} = \frac{k_a}{\lambda_a}. \quad (12)$$

Die beiden Gleichungen in (12) sind der mathematische Ausdruck für das P. M. R. Somit sind nach dem P. M. R. von den *sechs* Koeffizienten in der Geschwindigkeitsgleichung (8) *nur vier unabhängig*, die übrigen zwei folgen aus den Gleichungen in (12). Je nachdem, *welche zwei* der sechs Koeffizienten wir mit Hilfe von (12) eliminieren, erhalten wir aus (9)

$$\frac{AB}{C} = \frac{k_s}{\lambda_s} = \frac{k_w}{\lambda_w} = \frac{k_a}{\lambda_a} = K \quad (13)$$

und der Widerspruch mit der thermodynamischen Forderung (10) ist behoben, das WEGSCHEIDER_{sche} Paradoxon verschwunden.

Aus den Beziehungen (12) folgen hinsichtlich der „*Reaktionskurve*“ oder „*Stabilitätskurve*“¹¹ der Dissoziationsreaktion einerseits, der Assoziationsreaktion andererseits eine Reihe weiterer Zusammenhänge.

¹¹ Über diese sowie über die folgenden Begriffe siehe: A. SKRABAL, Z. Elektrochem. **33** (1927) 322; A. SKRABAL u. A. ZAHORKA, Mh. Chem. **53/54** (1929) 562; A. SKRABAL, Mh. Chem. **67** (1935) 118.

Für die *Azidität des Stabilitätsmaximums* folgt:

$$h_0 = \sqrt{\frac{k_a}{k_s} w} = \sqrt{\frac{\lambda_a}{\lambda_s} w}, \quad (14)$$

sie ist also für die Dissoziation und Assoziation *dieselbe*.

Für das Verhältnis v der Geschwindigkeit der unkatalysierten Reaktion zu den Geschwindigkeiten der sauren und alkalischen Reaktion im Stabilitätsmaximum berechnet sich:

$$v = \frac{k_w}{2 \sqrt{k_a k_s w}} = \frac{\lambda_w}{2 \sqrt{\lambda_a \lambda_s w}}. \quad (15)$$

Es ist also für die Dissoziation und Assoziation *gleich*. Daher ist auch der *Stabilitätsbereich*:

$$s = 2 \log 2v \quad (16)$$

für beide Reaktionen *derselbe*.

Das nämliche gilt bezüglich der Aziditäten der *zwei Punkte maximaler Krümmung* der Stabilitätskurve:

$$h_1 = \frac{k_w}{k_s} = \frac{\lambda_w}{\lambda_s} \quad (17)$$

$$h_2 = \frac{k_a w}{k_w} = \frac{\lambda_a w}{\lambda_w}. \quad (18)$$

Endlich folgt für die Geschwindigkeiten k der *Dissoziation* und λ der *Assoziation* bei der *gleichen* Azidität h bzw. i :

$$\begin{aligned} k &= h k_s + k_w + i k_a \\ \lambda &= h \lambda_s + \lambda_w + i \lambda_a \end{aligned} \quad (19)$$

aus den Relationen (13) die Beziehung:

$$k = K \lambda. \quad (20)$$

Die Stabilitätskurven der Dissoziationsreaktion und der Assoziationsreaktion sind somit im Falle der Gültigkeit des P. M. R. *identisch*. Durch Parallelverschiebung der einen längs der Ordinate kann man sie zur *Deckung* bringen.

Diese von dem P. M. R. geforderten Beziehungen waren somit durch das Experiment zu überprüfen.

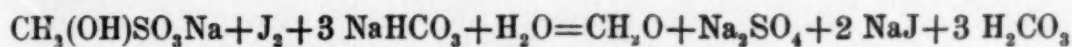
§ 2. Die Präparate. Zur Darstellung des *Formaldehyd-Bisulfits* sind wir im wesentlichen nach der Methode von K. KRAUT¹²

¹² K. KRAUT, Liebigs Ann. Chem. 258 (1890) 95.

vorgegangen, doch haben wir sie, da wir eine größere Menge des Salzes benötigten, in einigen Punkten verbessert. Wir geben das genaue Rezept wieder.

Ein Mol CH_2O oder 30 g in Form von Polyoxymethylen (Trioxymethylen des Handels) und ein halbes Mol pulverisiertes „Metabisulfit“ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ oder 96 g wurden mit 100 cm^3 Wasser unter Rückfluß am Wasserbad erhitzt. Wenn die Bildung der Verbindung einsetzt, schäumt das Reaktionsgemisch auf, worauf die Reaktion durch kurzes Erwärmen zu Ende geführt wird. Die erhaltene Lösung wird zur Entfernung des Ungelösten (Schmutz) noch heiß durch eine größere Nutsche rasch abgesaugt, in den Reaktionskolben zurückgebracht, mit 500 cm^3 Alkohol versetzt und am Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nachdem man ein wenig abkühlen gelassen hat, wird die zweischichtige Lösung in eine Kristallisierschale gegossen und zugedeckt. Während des Abkühlens erfolgt unter Verschwinden der wäßrigen Schichte die Ausscheidung der Verbindung in großen, prächtigen Kristallen. Letztere werden abgenutscht und mit Alkohol gewaschen, während die Mutterlauge und der Waschalkohol für die Herstellung der folgenden Portion an Stelle des Alkohols in Verwendung genommen werden. Die Ausbeute an dem Salze $\text{CH}_2(\text{OH})\text{SO}_3\text{Na}\cdot\text{H}_2\text{O}$ betrug 137 g oder 90 % der Theorie.

Zur Analyse wurden 0.1785 g des Salzes gelöst, mit NaHCO_3 und einem Überschuß an 0.1 n-Jodlösung versetzt und letzterer nach einiger Zeit mit Thio-sulfat zurückgemessen. Der Verbrauch betrug 23.42 cm^3 0.1 n-Lösung. Die Reaktionsgleichung:



verlangt 23.47 cm^3 . Das Salz ist also chemisch rein.

Die Herstellung der wäßrigen *Formaldehydlösung* wurde nach den Angaben von F. AUERBACH und H. BARSCHALL¹³ vorgenommen. Ihr Gehalt wurde nach der Rosolsäuremethode¹⁴ ermittelt.

§ 3. Das Gleichgewicht. Die Gleichgewichtskonstante K (10) wurde vor langer Zeit von W. KERP (loc. cit.) in der Weise ermittelt, daß er eine gewogene Menge der Aldehyd-Bisulfitverbindung in Wasser löste und den Grenzwert des durch Dissoziation entstehenden Bisulfits jodometrisch bestimmte. Aus der Dissoziation des *Natriumsalzes* fand W. KERP:

$$K = 1.2 \cdot 10^{-7} (25^\circ). \quad (21)$$

Aus der Dissoziation der *freien* formaldehydschwefligen Säure fanden W. KERP und E. BAUR im Mittel $1.6 \cdot 10^{-7} (25^\circ)$, also nur unwesentlich verschieden von obigem Werte.

¹³ F. AUERBACH u. H. BARSCHALL, Arbeiten des Gesundheitsamtes 22 (1905) 584 u. 27 (1907) 183.

¹⁴ Literatur über diese Methode bei A. SKRABAL u. K. H. MIRTIL, Z. physik. Chem. 111 (1924) 98.

Die Messungen des Gleichgewichtes und der Reaktionsgeschwindigkeit auf *analytischem* Wege fußen alle darauf, daß in entsprechend *saurer Lösung* das Gleichgewicht auf der Assoziationsseite gelegen ist und sich von der Dissoziationsseite her nur sehr langsam einstellt. Dieser Sachverhalt ermöglicht auch die *maßanalytische Bestimmung* des Formaldehyds mit Hilfe von NaHSO_3 bzw. Na_2SO_3 .

Wenn daher die durch Dissoziation der Verbindung $\text{CH}_2(\text{OH})\text{SO}_3\text{Na}$ entstehende geringe Menge NaHSO_3 mit Jod zu NaHSO_4 wegtitriert wird, steigt die Azidität derart, daß die *Nachdissoziation* der Verbindung während der Titrationsdauer unmerklich ist. Dasselbe gilt auch für die jodometrische Bestimmung der Aldehyde nach M. RIPPER¹⁵, nach welcher die Aldehydlösung mit einem Überschuß an NaHSO_3 versetzt und letzterer mit Jod zurückgemessen wird.

Wir haben das Gleichgewicht auch in solchen Lösungen gemessen, in denen die schweflige Säure als NaHSO_3 neben Na_2SO_3 oder nur als Na_2SO_3 vorhanden ist.

Bedeutet c die gewählte Anfangskonzentration von $\text{CH}_2(\text{OH})\text{SO}_3\text{Na}$ und x den Umsatz im Gleichgewichte, so ist

$$C = c - x \quad A = x$$

$$B = \frac{h x}{\delta_2 + h} \quad Q = \frac{\delta_2 x}{\delta_2 + h}$$

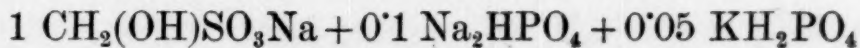
und

$$K = \frac{AB}{C} = \frac{h x^2}{(h + \delta_2)(c - x)}$$

Wählen wir $c \gg x$ und $h = \delta_2 = 10^{-7}$, so ist $Q = B$ und

$$K = \frac{x^2}{2c}$$

Die Bedingungen sind bei folgendem „Kopf“:



erfüllt. Unter dem „Kopf“ wollen wir die anfängliche Zusammensetzung des Reaktionsgemisches in Grammformelgewichten je Liter verstehen. Alle unsere Messungen wurden bei 25° angestellt.

Zur Analyse des Gleichgewichtssystems wurden 50 cm³ der Probe in eine Lösung von 5 cm³ 2 n-HCl + 10 cm³ 0.01 n-Jod ge-

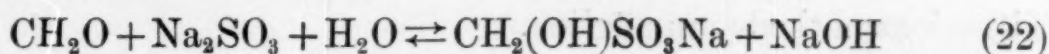
¹⁵ M. RIPPER, Mh. Chem. 21 (1900) 1079.

gossen und der Jodüberschuß mit Thiosulfat zurückgemessen. In obigem Reaktionsgemisch betrug der Verbrauch für die durch Dissoziation entstandene schweflige Säure nach 30 Stunden 5.41 cm^3 , nach weiteren 41 Stunden 4.61 cm^3 , im Mittel also 5.01 cm^3 0.01 n -Lösung, woraus $x=0.0005$ folgt, und für die Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{(5 \cdot 10^{-4})^2}{2} = 1.25 \cdot 10^{-7}$$

in Übereinstimmung mit dem Befund von W. KERP.

Das in stark alkalischer Lösung sich einstellende Gleichgewicht:



wurde von uns von *beiden Seiten* gemessen. Die Gleichgewichtskonstante ist hier

$$\Omega = \frac{A Q}{i C} = \frac{K}{\delta_2} = 1.2 \quad (23)$$

oder in genügend genauer Annäherung $\Omega = 1$.

Geht man von äquivalenten Mengen Aldehyd und Sulfit aus und ist a die Anfangskonzentration der beiden, so ist im Gleichgewichte, das sich hier so gut wie *momentan* einstellt:

$$\frac{x^2}{(a-x)^2} = \Omega$$

oder für $\Omega = 1$:

$$x = \frac{a}{2}. \quad (24)$$

Zur Analyse wurde eine Probe in eine *angesäuerte* Jodlösung gegossen und der Jodüberschuß mit Thiosulfat zurückgemessen. Der Versuch ergab in der Tat die Beziehung (24) oder die *hälftige Bildung* der Bisulfitverbindung genügend genau. Das gleiche ergab die *Spaltung* der Bisulfitverbindung mit der äquivalenten Menge Lauge. Über die größenordnungsmäßige Richtigkeit der *Kerp'schen Konstante* besteht somit *kein Zweifel*.

Damit sind nun auch die theoretischen Grundlagen für die *Titrationmethode* des Aldehyds nach G. LOMME¹⁶ gegeben. Hier wird die Lösung des Aldehyds mit einem Überschuß an Na_2SO_3 versetzt und das nach (22) entstandene Alkali mit Säuren *aus-*titriert. Weil sich das Gleichgewicht (22), so lange noch freies

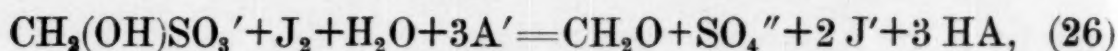
¹⁶ G. LOMME, Chem.-Ztg. 27 (1903) 896.

Alkali vorhanden ist, immer wieder von neuem einstellt, ist in der austitrierten Lösung:

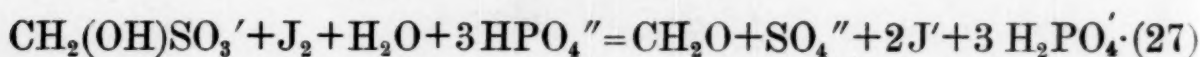
$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{K}{B} = \frac{K}{\sqrt{10^{-7} \cdot Q}} = z, \quad (25)$$

wo α der Dissoziationsgrad der Bisulfitverbindung, Q die Konzentration des Sulfits in der austitrierten Lösung und 10^{-7} die Hydrolysekonstante des Sulfits ist. Wenn die Analyse möglich sein soll, muß $\alpha \ll 1$ und $\alpha = z$ sein. Wählen wir $Q = 0.1$, so ist für $K = 10^{-7}$ in der Tat $\alpha = 10^{-3} \ll 1$ und also die Titrationsmethode gehörig genau. Wäre K wesentlich größer, so wäre die Titrationsmethode unmöglich.

§ 4. Die alkalische Hydrolyse der Bisulfitverbindung. Sie verläuft derart rasch, daß zu ihrer Messung eine Essigsäure-Acetat- bzw. eine Primär-Sekundärphosphatlösung angewandt werden mußte. Die *Bruttogleichung* der gemessenen Reaktion lautet alsdann:



wo A der Essigsäurerest ist, bzw.



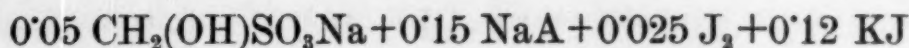
Bedeutend $(c-x)$, $(a-x)$, $(s+x)$ die laufenden Konzentrationen der Bisulfitverbindung, der *alkalischen* und der *sauren* Komponente des Puffers in Äquivalenten der Reaktionsgleichung oder in „Umsatzquanten“¹⁷, so gilt für die Geschwindigkeit unter der Voraussetzung, daß allein die alkalische Hydrolyse der Bisulfitverbindung geschwindigkeitsbestimmend ist:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_a i (c-x) = \frac{k_a w}{\delta} \cdot \frac{(c-x)(a-x)}{(s+x)} \\ \frac{k_a w}{\delta} &= K, \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

wo δ die Dissoziationskonstante des Puffers (Essigsäure bzw. Phosphorsäure nach der zweiten Stufe) ist.

¹⁷ Vgl. F. HABER, Thermodynamik der Gasreaktionen (München und Berlin 1905) S. 7.

Von den angestellten Messungen geben wir *eine* in extenso wider.



$t_2 - t_1$	V	$100(c-x)$	$10^4 K$
—	22.72	4.772	—
30	18.44	4.344	3.10
40	15.81	4.081	2.95
58	13.35	3.835	2.81
66	11.27	3.627	2.88
186	7.33	3.233	2.86
117	5.63	3.063	2.72
123	4.07	2.907	2.86

Zur Analyse des reagierenden Systems wurden 50 cm^3 Probe in 5 cm^3 2 n-HCl gegossen und dadurch fixiert. Das vorhandene Jod wurde hierauf mit 0.1 n-Thiosulfat titriert. Der Verbrauch in Kubikzentimetern findet sich unter V . Aus ihm folgt die laufende Konzentration $(c-x)$ der Bisulfitverbindung. In vorstehendem Zeitversuch ist $s=0$ und $a=c$. Daher lautet das Integral der Gleichung (28):

$$K(t_2 - t_1) = c \left[\frac{1}{c-x_2} - \frac{1}{c-x_1} \right] - \ln \frac{c-x_1}{c-x_2}. \quad (29)$$

Von den übrigen Messungen geben wir nur das *Ergebnis* an. Es sind das die *Acetatversuche*:

c	NaA	J_2	KJ	$10^4 K$
0.05	0.15	0.0580	0.15	3.06
0.05	0.15	0.0250	0.06	2.72
0.05	0.15	0.0250	0.12	2.87
0.05	0.3	0.0575	0.147	3.06
0.1	0.3	0.0577	0.149	3.30
				3.00

und die *Phosphatversuche*:

c	Na_2HPO_4	KH_2PO_4	J_2	KJ	$100 K$
0.05	0.15	0.15	0.0571	0.15	2.60
0.05	0.15	0.3	0.0556	0.15	2.16
0.05	0.15	0.3	0.0550	0.15	2.17
					2.31

Wie ersichtlich, ist der Wert von K von der Konzentration des Jods und des Jodids nicht merklich abhängig, wie es sein muß, wenn die Hydrolyse der Bisulfitverbindung zeitbestimmend

ist. Somit berechnet sich für die Konstante der alkalischen Hydrolyse aus den Acetatversuchen nach (28):

$$k_a = 3.00 \cdot 10^{-4} \cdot 1.8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{14} = 5.4 \cdot 10^5$$

und aus den Phosphatversuchen:

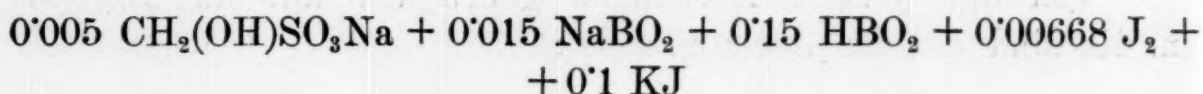
$$k_a = 2.31 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{14} = 4.6 \cdot 10^5.$$

Mit Berücksichtigung der Zahl der Messungen folgt somit als *Generalmittel*:

$$k_a = \frac{1}{8} (5 \cdot 5.4 + 3 \cdot 4.6) 10^5 = 5.1 \cdot 10^5 \quad (30)$$

mit der *Minute* als Zeiteinheit.

Schließlich wurde in folgendem „*Schüttversuch*“ die Reaktion in *möglichst alkalischer* Lösung gemessen. Aus dem Werte von k_a läßt sich berechnen, daß in einer Borat-Borsäurelösung die Geschwindigkeit *eben noch meßbar* ist. Zur Startzeit der Reaktion wurden aus paraffinierten Bechergläsern die Lösungen von Borat-Borsäure und Jodjodkalium einerseits, von Formaldehydbisulfit andererseits in *einem Guß* zusammengeschüttet, und 100 cm^3 des derart hergestellten Gemisches wurden durch plötzliches Eingießen in 10 cm^3 *n*-HCl fixiert und mit 0.1 n -Thiosulfat titriert. Die Zeit zwischen Start und Ziel wurde mit einer *Stoppuhr* abgenommen.



t	V	$10^3(c-x)$	$100 K$
10.3	12.66	4.65	7.31
19.0	12.32	4.48	6.14
30.1	11.95	4.29	5.49
40.5	11.56	4.10	5.47
62.8	11.00	3.82	4.98
92.1	10.30	3.47	4.87

Unter t steht die Reaktionszeit in *Sekunden*, unter V der Verbrauch an 0.1 n -Thiosulfat pro 100 cm^3 Probe und unter K die nach:

$$K t = (s + c) \left[\frac{1}{c-x} - \frac{1}{c} \right] - \ln \frac{c}{c-x}$$

berechnete Konstante. Die Anfangskonzentrationen sind $a = c = 0.005$ und $s = 0.05$. Hieraus berechnet sich für die *Minute* als Zeiteinheit:

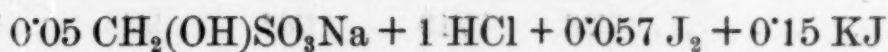
$$k_a = 5.71 \cdot 10^{-2} \cdot 6 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{14} \cdot 60 = 2.0 \cdot 10^5.$$

Die Messung hat lediglich den Charakter eines *Tastversuches* und die Übereinstimmung des Ergebnisses mit den vorstehenden, aus den Acetat- und Phosphatversuchen gewonnenen Konstanten ist daher eine genügende.

Unsere Konstante k_a ist somit über einen Bereich von etwa $i=10^{-8}$ bis 10^{-4} , also über vier Zehnerpotenzen der Alkalität, experimentell verifiziert.

§ 5. Die Hydrolyse der Bisulfitverbindung durch Säuren.

Die Bisulfitverbindung des Formaldehyds ist in Gegenwart von Säuren derart *stabil*, daß W. KERP und E. BAUR (loc. cit.) zur Annahme gelangten, daß ihr Zerfall durch Wasserstoffion *verzögert* wird. In der Tat ließ das Reaktionsgemisch:



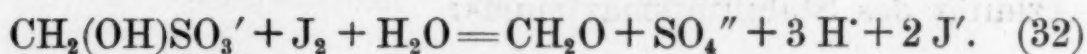
auch nach einem monatlangen Zuwarten eine Abnahme des Jodtiters mit Sicherheit *nicht* erkennen.

Erst als zu Lösungen übergegangen wurde, die in bezug auf die Bisulfitverbindung sehr konzentriert, in bezug auf Jod *verdünnt* waren, ergab sich eine zeitliche Abnahme des Jodtiters.

Bei den folgenden drei Zeitversuchen wurden etwa 12 cm^3 des Reaktionsgemisches zur Vermeidung einer Jodverflüchtigung in Röhrchen eingeschmolzen und in den Thermostaten gebracht. Zur Analyse wurden die Röhrchen geöffnet, mit Hilfe einer Pipette wurde ihnen eine Probe von 10 cm^3 entnommen und in letzteren wurde das Jod mit 0.01 n -Thiosulfat titriert. Aus dem Verbrauch V wurde die Differenz $(x_2 - x_1)$ der Umsatzvariablen berechnet. Weil $c=1=\text{konst.}$ zu setzen ist, ferner in den beiden ersten Versuchen auch $h=\text{konst.}$ ist, berechnet sich die *konstante Geschwindigkeit* nach:

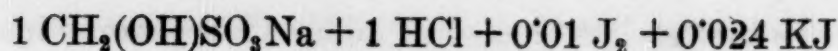
$$R=k=\frac{x_2-x_1}{t_2-t_1}. \quad (31)$$

Die Bruttogleichung der gemessenen Reaktion ist:

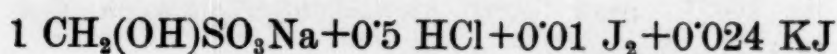


Im dritten Zeitversuch mit der Konzentration $s=0.04$ der Katalysatorsäure ist h nicht mehr konstant, sondern nach $h=s+3x$ variabel. In diesem Zeitversuch ist daher auch das nach (31) berechnete R nicht mehr konstant.

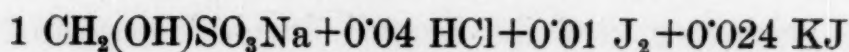
Wir lassen nunmehr die Ergebnisse der drei Zeitversuche folgen:



$t_2 - t_1$	—	227	244	873	322
V	17.74	16.13	14.58	8.74	6.64
$10^4(x_2 - x_1)$	—	8.05	7.75	29.20	10.50
$10^6 R$	—	3.55	3.18	3.35	3.26



$t_2 - t_1$	—	207	264	800	346	310	858
V	17.11	16.07	14.73	10.56	8.84	7.73	2.87
$10^4(x_2 - x_1)$	—	5.20	6.70	20.85	8.60	7.35	22.50
$10^6 R$	—	2.51	2.54	2.61	2.48	2.37	2.62



$t_2 - t_1$	—	544	822	584	859
V	17.28	15.10	11.87	9.45	5.84
$10^4(x_2 - x_1)$	—	10.90	16.15	12.10	18.05
$10^3(s + 3x)$	4.408	4.735	5.219	5.582	6.124
$10^6 R$	—	2.00	1.96	2.07	2.10

Mit Berücksichtigung des „Gewichtes“, für welches die Differenz $(x_2 - x_1)$ angenommen wurde, berechnet sich als Mittelwert aus dem ersten Versuche $10^6 R = 3.34$ und aus dem zweiten $10^6 R = 2.51$.

Das $R = k$ setzt sich im allgemeinen aus den drei Gliedern $k = h k_s + k_w + i k_a$ zusammen. Aus dem bekannten k_a folgt, daß das dritte Glied bei den beiden ersten Versuchen eben noch vernachlässigt werden kann. Somit geben die beiden ersten Messungen die Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} k_s + k_w &= 3.34 \cdot 10^{-6} \\ 0.5 k_s + k_w &= 2.51 \cdot 10^{-6} \end{aligned} \right\}$$

woraus sich berechnet:

$$k_s = 1.66 \cdot 10^{-6} \quad k_w = 1.68 \cdot 10^{-6} \quad (33)$$

Aus diesem k_s und dem $k_a = 5.1 \cdot 10^5$ berechnet sich für die Azidität des Stabilitätsmaximums:

$$h_0 = \sqrt{\frac{k_a}{k_s}} w = 0.0554$$

und für die Geschwindigkeit der sauren plus alkalischen Verseifung im Stabilitätsmaximum:

$$2 \sqrt{k_s k_a w} = 1.84 \cdot 10^{-7}$$

In der Tat zeigt der *dritte* Versuch bei etwa $h=0.052$ ein Geschwindigkeitsminimum oder Stabilitätsmaximum. Zieht man von diesem Minimum den auf die saure und alkalische Verseifung entfallenden Anteil ab, so ergibt der *dritte* Versuch für den Koeffizienten der unkatalysierten Reaktion:

$$k_w = (1.96 - 0.18) \cdot 10^{-6} = 1.78 \cdot 10^{-6} \quad (34)$$

in guter Übereinstimmung mit dem aus den beiden ersten Versuchen ermittelten $k_w = 1.68 \cdot 10^{-6}$.

Als Ergebnis der Messung der Dissoziationsreaktion $C=A+B$ wollen wir die *abgerundeten Werte* hinstellen:

$$k_s = 1.7 \cdot 10^{-6} \quad k_w = 1.7 \cdot 10^{-6} \quad k_a = 5.1 \cdot 10^5. \quad (35)$$

Hieraus berechnen sich die folgenden charakteristischen Größen der *Reaktionskurve*:

$$\left. \begin{array}{ll} h_0 = 0.0548 & p_{h_0} = 1.26 \\ v = 9.13 & k_0 = 1.9 \cdot 10^{-6} \\ s = 2.52 & h_1 = 1 \quad h_2 = 0.003 \end{array} \right\} \quad (36)$$

Der Koeffizient k_0 der Minimalgeschwindigkeit entspricht einer Halbwertszeit von $3.65 \cdot 10^5$ Minuten oder 253 Tagen.

Die Zeiteinheit in den Koeffizienten (35) ist die *Minute*. Da bei der *raschen inversen* Reaktion die *Sekunde* als Zeiteinheit gewählt werden wird, rechnen wir die Koeffizienten (35) auf diese Einheit um und erhalten:

$$k_s = 2.8 \cdot 10^{-8} \quad k_w = 2.8 \cdot 10^{-8} \quad k_a = 8.5 \cdot 10^3. \quad (37)$$

Unter der *Annahme der Gültigkeit des P. M. R.* und mit Hilfe der KERP'schen Gleichgewichtskonstanten (21), der beiden Dissoziationskonstanten der schwefligen Säure:

$$\delta_1 = 0.017 \quad \delta_2 = 10^{-7} \quad (38)$$

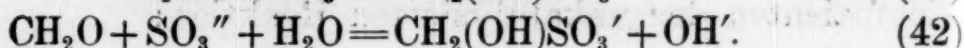
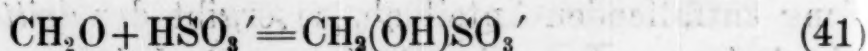
berechnet sich für die Koeffizienten der *inversen* Reaktion:

$$\lambda_0 = 0.24 \quad \lambda_w = 0.24 \quad \lambda_a = 7.1 \cdot 10^{10} \quad (39)$$

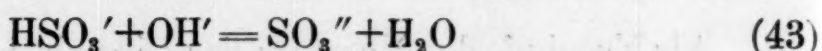
und für die Koeffizienten der *drei Existenzformen* der schwefligen Säure:

$$k_0 = 0.0040 \quad k_1 = 0.24 \quad k_2 = 7100. \quad (40)$$

§ 6. **Landoltversuche.** Lassen wir auf die Lösung von NaHSO_3 und Na_2SO_3 Formaldehyd einwirken, so verlaufen die *Nebenreaktionen*:



Das nach (42) gebildete Hydroxylion kann aber neben dem noch vorhandenen Bisulfition *nicht existieren*, weil es in so gut wie momentaner Reaktion nach:



Sulfition rückbildet. Die Addition von (42) und (43) ergibt aber (41), so daß letztere Reaktion, so lange noch Bisulfition vorhanden, *alleinige Bruttoreaktion* ist. Erst mit dem *Aufbrauch* von HSO_3' wird die Reaktion (42) *Bruttoreaktion*. Der Einsatz der letzteren macht sich durch ein rapides, explosionsartiges Anwachsen der Alkalität geltend, so daß dieser Einsatz mit Hilfe eines geeigneten *Indikators* erkannt werden kann.

Das ist das sinnvolle Verfahren, nach welchem CARL WAGNER (loc. cit.) die Geschwindigkeiten der raschen Reaktionen (41) und (42) gemessen hat. Als ein geeigneter Indikator diente ihm *Thymolphthalein*. Es gibt einen ausgezeichneten „Landolteffekt“ und der Eintritt des letzteren zeigt den *Aufbrauch* von HSO_3' an.

Bezeichnen a, b, c die Anfangskonzentrationen von Aldehyd, Bisulfit und Sulfit, so ist nach (41):

$$[\text{CH}_2\text{O}] = a - x \quad [\text{HSO}_3'] = b - x \quad [\text{SO}_3''] = c = \text{konst.} \quad (44)$$

und die Geschwindigkeit:

$$\frac{dx}{dt} = [k_1 (b - x) + k_2 c] (a - x). \quad (45)$$

Integriert man diese Gleichung, so erhält man, indem man $x=0$ für $t=0$ und $x=b$ für $t=\tau$ setzt, für die *Reaktionszeit*:

$$\tau = \frac{1}{[a - (b + zc)] k_1} \ln \frac{(a - b)(b + zc)}{z a c}, \quad (46)$$

wo $b < a$ gewählt werden muß und

$$z = \frac{k_2}{k_1} \quad (46^*)$$

das Verhältnis der beiden Koeffizienten bedeutet.

Im folgenden geben wir *zwei Meßreihen* wieder. Das Gemisch aus NaHSO_3 und Na_2SO_3 wurde aus NaHSO_3 und NaOH

bereitet, da Lösungen von NaHSO_3 an der Luft sich weniger rasch oxydieren als solche von Na_2SO_3 . Die einzelnen Lösungen wurden in Flaschen im Thermostaten von 25° aufbewahrt, die entsprechenden Anteile in paraffinierte Gefäße hineinpipettiert und zur Startzeit zusammengegossen. Das Volumen des Reaktionsgemisches betrug immer 100 cm^3 . Auf gute Durchmischung wurde besonders geachtet. Sie wurde dadurch erzielt, daß als eines der beiden Gefäße ein paraffiniertes, weithalsiges Pulverglas gewählt wurde, das nach dem sturzartigen Zusammengießen der Lösungen rasch geschlossen und kräftig geschüttelt wurde. Der zweite Experimentator nahm die Zeit ab. Die angegebenen Reaktionszeiten τ sind Mittelwerte aus mehreren Versuchen. Die Schwankungen betrugen weniger als eine Sekunde.

Erste Meßreihe.

Nr.	a	b	c	τ	k_1 ber.	τ ber.
1	0'020	0'015	0'015	96	4'06	99
2	0'020	0'015	0'030	77	3'75	73
3	0'040	0'015	0'030	18	4'55	21
4	0'040	0'030	0'015	66	3'81	64
5	0'040	0'015	0'015	27'5	3'86	27
6	0'040	0'030	0'030	53	3'68	49

Zweite Meßreihe.

Nr.	a	b	c	τ	k_1 ber.	τ ber.
1	0'04	0'030	0'030	53	3'68	49
2	0'08	0'030	0'030	11	4'82	13
3	0'08	0'060	0'060	25	3'90	25
4	0'02	0'015	0'015	96	4'06	99
5	0'02	0'015	0'060	54	3'75	51
6	0'04	0'015	0'015	27	3'93	27
7	0'04	0'015	0'060	14	4'29	15
8	0'10	0'060	0'015	22	4'03	22
9	0'10	0'060	0'030	19	3'82	19

C. WAGNER hat aus seinen Messungen, die bei 20° angestellt wurden, für das Verhältnis der Koeffizienten $\alpha = 0'05$ ausgewertet. Unter der Annahme, daß dieses Verhältnis bei 25° nicht wesentlich anders sein wird, haben wir zur Berechnung von τ in den Meßreihen ebenfalls $\alpha = 0'05$ und für k_1 den Mittelwert 3'95 benutzt. Die *abgerundeten* Werte unserer Koeffizienten wären somit für 25° :

$$k_1 = 4 \quad k_2 = 0'05 \cdot 4 = 0'2 \quad \alpha = 0'05. \quad (47)$$

Gegenüber den Werten von C. WAGNER $k_1=2.8$ und $k_2=0.14$ für 20° liegen sie in der zu erwartenden Richtung: Beide Koeffizienten sind bei 25° um etwa 50% höher als bei 20° . Unsere Messungen bestätigen somit diejenigen von C. WAGNER.

Im Zusammenhalt mit der *Gegenreaktion* stehen nun diese Koeffizienten in *krassem Widerspruch* mit den vom P. M. R. *geforderten*:

$$k_1=0.24 \quad k_2=7100 \quad z=30.000, \quad (48)$$

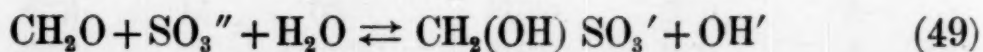
namentlich was das Verhältnis z anlangt, das 600.000mal kleiner ist als das vom P. M. R. verlangte.

Wir haben jedoch starke *Bedenken*, durch diesen Befund das P. M. R. als *experimentell widerlegt* hinzustellen. Diese Bedenken richten sich weniger gegen die Meßergebnisse der Dissoziationsversuche in § 4 und 5 als gegen die der Landoltversuche.

Zunächst ist zu sagen, daß die Formel (45) und ihr Integral (46) durch „*Formversuche*“¹⁸ *nicht gehörig bestätigt erscheint*. Wählen wir nämlich die *drei* Anfangskonzentrationen n -mal größer, so soll nach Formel (46) die Reaktionszeit n -mal *kleiner* werden. Wie weit die Formversuche stimmen, zeigen folgende Reaktionszeiten, die teils den Messungen von C. WAGNER, teils unseren Messungen entnommen sind:

τ beob.	87	51	32	60	96	53	27	96
τ ber.	84	45	30	56	100	50	22	106.

Die *Hauptbedenken* gelten aber folgendem Sachverhalt. Nehmen wir die Reaktion:



her, so berechnet sich für die Anfangskonzentration $a=0.005$ für Aldehyd und Sulfit und für den *irreversiblen* Vorgang für den 10%igen Ablauf unter Benutzung von $k_2=0.2$ eine Reaktionszeit von 111 Sekunden, für den *reversiblen* Vorgang und die 90%ige Annäherung an das Gleichgewicht eine Reaktionszeit von 1150 Sekunden. Die Reaktion (49) sollte also noch *meßbar* sein. Die Erfahrung lehrt, daß das Gleichgewicht dieser Reaktion sich *unmeßbar rasch* einstellt. Nach dieser Erfahrung wäre ein k_2 zu erwarten, das auch der *Größenordnung* nach *sehr wesentlich größer*

¹⁸ Über diesen Begriff siehe A. SKRABAL u. A. ZAHORKA, Z. Elektrochem. 33 (1927) 46.

als 0.2 ist. Ein derart großes k_2 ist in der Tat das vom P. M. R. geforderte $k_2 = 7100$.

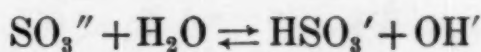
Die Unsicherheit bei der Auswertung der Landoltversuche liegt in dem Verhältnis α . Nun ist es ein leichtes, die Formel (46) derart auszugestalten, daß sie die *Ermittlung oberer Grenzen* für k_1 und k_2 zuläßt. Für die Differentialgleichung (45) können wir auch schreiben:

$$\frac{dx}{dt} = [\text{CH}_2\text{O}][\text{HSO}_3'](\lambda_w + \lambda_a i). \quad (50)$$

Solange noch Bisulfit vorhanden ist, ist:

$$i = \frac{H[\text{SO}_3'']}{[\text{HSO}_3']}, \quad (51)$$

wo $H = w : \delta_2$ die Hydrolysekonstante des Sulfits bedeutet. Setzen wir dieses i in die Gleichung (50), so erhalten wir die von C. WAGNER benutzte Gleichung (45). Im *Umschlagspunkt* gilt aber die Gleichung (51) nicht mehr, denn für sehr kleine Werte von Bisulfit müssen wir die Hydrolyse von SO_3'' :



berücksichtigen. Aus ihr und der Bruttogleichung (41) folgt:

$$[\text{SO}_3''] = c - i = c \quad [\text{HSO}_3'] = b - x + i \quad (52)$$

und daher aus dem Hydrolysegleichgewicht:

$$i = \frac{1}{2} [\sqrt{(b-x)^2 + 4Hc} - (b-x)]. \quad (53)$$

Gehen wir mit diesem Werte von i in die Differentialgleichung (50), so gibt die Integration derselben eine derart komplizierte Formel, daß mit letzterer nur schwer zu operieren ist. Wir verwenden daher an Stelle von (53) die *Näherungsgleichung*:

$$i = \frac{Hc}{(b-x) + \sqrt{Hc}}, \quad (54)$$

welche die Alkalität bis zum Umschlagspunkt $x = b$ genügend genau wiedergibt.

Nunmehr bekommen wir durch Integration für die Reaktionszeit:

$$\tau = \frac{1}{[a - (b + xc + \sqrt{Hc})]k_1} \ln \frac{(a-b)(b + xc + \sqrt{Hc})}{a(xc + \sqrt{Hc})}. \quad (55)$$

Mit Benützung von $\alpha=0.05$ erhalten wir nach dieser Formel aus den Versuchen wieder ein konstantes k_1 und den Mittelwert $k_1=4$. Die Formel (55) erlaubt aber noch die Berechnung folgender zwei Grenzfälle:

$$\alpha=\infty \quad k_2\tau = \frac{1}{c} \ln \frac{a}{a-b}, \quad (56)$$

$$\alpha=0 \quad k_1\tau = \frac{1}{a-(b+\sqrt{Hc})} \ln \frac{(a-b)(b+\sqrt{Hc})}{a\sqrt{Hc}}. \quad (57)$$

Die Formel (56) liefert uns den Wert von k_2 , falls *nur* Sulfit, die Formel (57) den Wert von k_1 , falls *nur* Bisulfit reagieren würde. Da aber nach dem Ausfall der Rechnung *beide* Formen reagieren, stellen die nach (56) bzw. (57) berechneten Koeffizienten *obere Grenzen* dar. Die aus der zweiten Meßreihe nach (57) berechneten k_1 fallen zwischen 6.4 und 14.6, die nach (56) berechneten k_2 zwischen 0.4 und 2.8. *Unabhängig* von der Wahl des α liefern also die Landoltversuche die *oberen Grenzen*:

$$k_1 < 6.4 \quad k_2 < 0.4. \quad (58)$$

Diese obere Grenze von k_2 ist weder mit dem $k_2=7100$ noch mit der Tatsache der raschen Einstellung des Gleichgewichtes (49) vereinbar.

§ 7. **Schüttversuche.** In Ansehung der Unstimmigkeit der Ergebnisse der Landoltversuche mit der raschen Gleichgewichtseinstellung in alkalischer Lösung haben wir versucht, die Geschwindigkeit der Assoziationsreaktion bei verschiedener Azidität auf *anderem Wege* zu messen. Analog dem „Schüttversuch“ in § 4 wurden die reagierenden Lösungen zusammengeworfen und das Reaktionsgemisch, dem Volumen nach 100 cm³, nach entsprechender Zeit in eine Jodlösung geschüttet und der Jodüberschuß mit Thiosulfat zurückgemessen. Bei den Reaktionen in schwach saurer oder alkalischer Lösung wurde zur Fixierung des Reaktionsgemisches die Jodlösung mit Salzsäure entsprechend angesäuert. Die Reaktionszeiten t in Sekunden wurden mit einer Stoppuhr abgenommen. Der Titer der verwendeten NaHSO₃-Lösung wurde jodometrisch auf die gleiche Weise bestimmt wie der Gehalt der Proben in den Schüttversuchen. Hiedurch wurde

der aus der Luftoxydation fließende Fehler auf empirischem Wege möglichst ausgeschaltet.

Ein oberstes Prinzip in der chemischen Kinetik, das in der Regel schon den Erfolg verbürgt, ist das Hinarbeiten auf *eine einzige Bruttoreaktion*¹⁹. Allen unseren bisherigen Messungen lag eine *einzige* Bruttoreaktion zugrunde. Bei den Schüttversuchen ist dies *nicht* durchführbar. Hier verlaufen die *drei* Bruttoreaktionen (4) *nebeneinander* oder praktisch *wenigstens zwei* von ihnen. Ihr Verlauf ist ferner mit einer *Änderung der Azidität* verbunden. Zur möglichsten Vereinfachung wurden daher Puffer angewandt und die Konzentration des Puffgemisches gegenüber der analytischen Konzentration der schwefligen Säure so groß gewählt, daß in einem Zeitversuche das *h* *konstant* gesetzt werden konnte. Ferner wurden Aldehyd und die *Gesamtmenge* der schwefligen Säure in äquivalenter Konzentration angewandt. Dann lautet die Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2, \quad (59)$$

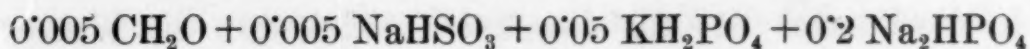
ihr Integral:

$$k = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right] \quad (60)$$

und für den Koeffizienten *k* gilt der Ausdruck:

$$k = \frac{h^2 k_0 + h \delta_1 k_1 + \delta_1 \delta_2 k_2}{h^2 + h \delta_1 + \delta_1 \delta_2}. \quad (61)$$

Als Beispiel sei *ein* Zeitversuch wiedergegeben:



<i>t</i>	3.1	3.6	4.9	5.9	6.9	8.0
$10^3(a-x)$	3.935	3.815	3.575	3.335	3.220	2.810
<i>k</i>	17.5	17.2	16.3	16.9	16.0	19.5

Das *Ergebnis aller Zeitversuche* findet sich in der Tabelle:

Puffer	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>k</i> (L)	<i>k</i> (P. M. R.)
HCl	1.6	0.0060	—	0.0065
"	1.0	0.0098	—	0.0079
"	0.5	0.0158	—	0.0117
HA + NaA	$1.2 \cdot 10^{-4}$	1.53	—	6.09
"	$1.0 \cdot 10^{-4}$	1.44	4.00	7.27
"	$5.0 \cdot 10^{-5}$	1.24	3.99	16.23
"	$1.0 \cdot 10^{-5}$	1.65	3.96	70.3
"	$5.0 \cdot 10^{-6}$	2.35	3.92	157
KH ₂ PO ₄ + Na ₂ HPO ₄	$8.0 \cdot 10^{-7}$	9.82	3.58	787
"	$5.0 \cdot 10^{-8}$	17.24	1.47	4722

¹⁹ Vgl. u. a. A. SKRABAL u. A. M. HUGETZ, Mh. Chem. 47 (1926) 22.

Unter $k(L)$ stehen die nach:

$$k = \frac{hk_1 + \delta_2 k_2}{h + \delta_2} \quad (62)$$

aus den Konstanten (47) der *Landoltversuche* und dem betreffenden h berechneten Koeffizienten k . Sie *fallen* mit fallender Azidität. Die aus den *Schüttversuchen* ermittelten *steigen* monoton an. (Das geringe Gefälle bei mittlerer Azidität liegt weit innerhalb der Versuchsfehler.) Für die Unstimmigkeit zwischen den beiden Messungen vermögen wir zurzeit keine Erklärung anzugeben. Die Auswertung der drei Koeffizienten k_0, k_1, k_2 aus den Koeffizienten k der Schüttversuche nach Formel (61) vermag nur *Orientierungswerte* zur Verfügung zu stellen. Die wahrscheinlich besten sind etwa:

$$k_0 = 0.0015 \quad k_1 = 1.4 \quad k_2 = 44. \quad (63)$$

Der *genaue* Wert von k_2 ließe sich aus der Messung der Reaktion (49) feststellen. Letztere Reaktion erwies sich aber als *unmeßbar rasch*. Im Gegensatz zu dem Koeffizienten $k_2 = 0.2$ der Landoltversuche ist das $k_2 = 44$ der Schüttversuche mit diesem Sachverhalt *vereinbar*.

Besser als an der Hand der *Orientierungswerte* (63) läßt sich das P. M. R. *überprüfen*, wenn man die aus den Schüttversuchen *direkt erhaltenen* Koeffizienten k mit den nach (61) aus der Dissoziationsreaktion nach dem P. M. R. *berechneten* vergleicht. Setzt man in die Formel (61) für die drei Koeffizienten die Werte (40), so erhält man die unter k (P. M. R.) in der Tabelle angeführten Beträge. In stark saurer Lösung herrscht Übereinstimmung, mit abnehmender Azidität steigen jedoch die *berechneten* Koeffizienten *rascher* an als die experimentell *gefundenen*. Wenn wir in Würdigung der Schwierigkeiten und der damit verbundenen Ungenauigkeiten unserer Messungen mit Bestimmtheit *nicht* sagen können, daß durch sie das P. M. R. widerlegt sei, so können wir *noch weniger* behaupten, daß unsere Messungen dieses Prinzip *stützen*.

§ 8. **Schlußwort.** Die Grundlage der *chemischen Dynamik* homogener Systeme bildet das *kinetische Massenwirkungsgesetz* von C. M. GULDBERG und P. WAAGE²⁰ oder kurz die „*Guldbergsche Kine-*

²⁰ GULDBERG und WAAGE, „Chemische Affinitäten“ in OSTWALDS Klassiker, Nr. 104 (Leipzig 1899).

62) *tik*". Nach letzterer wird die *Geschwindigkeit* einer zu einem chemischen *Gleichgewicht* führenden Reaktion als *Differenz zweier Ausdrücke* dargestellt. Diese beiden Ausdrücke entsprechen den Geschwindigkeiten von *inversen* oder *reziproken* Reaktionen oder *zweier Gegenreaktionen*. Die *Differenz* der beiden Ausdrücke weist den Sinn oder die Richtung — daher „*Richtungsdifferenz*“ —, in welcher die *tatsächliche*, im Makroexperiment zu beobachtende Reaktion oder die „*effektive Reaktion*“²¹ statthat. Ist die Differenz *positiv*, so verläuft die *eine*, ist sie *negativ*, so verläuft die *andere* der Gegenreaktionen als effektive Reaktion, und hat sie den Wert *Null*, so gibt es *keine* effektive Reaktion oder es herrscht *Gleichgewicht*. Aus dem *kinetischen* Massenwirkungsgesetz folgt für das *statische*, daß seine *Konstante* durch den *Quotienten* der Geschwindigkeitskoeffizienten der inversen Reaktionen dargestellt werden kann. Das Gleichgewicht ist somit *kein* ruhendes oder *statisches*, sondern ein bewegtes, dynamisches oder *kinetisches*, dadurch gekennzeichnet, daß die Geschwindigkeiten der Gegenreaktionen *einander gleich* sind und damit nur die Geschwindigkeit der *effektiven* Reaktion *Null* ist.

Was die Geschwindigkeitskoeffizienten der *Guldbergschen Kinetik* anlangt, so sollen sie *zwei Bedingungen* genügen:

1. Die *eine Bedingung* ist die, daß die Koeffizienten reziproker Reaktionen von der effektiven Reaktion *unabhängig* sein sollen. Die beiden Koeffizienten sollen also *dieselben* sein, ob sie nun aus der Messung der Reaktion $A \rightarrow B$ oder der der Reaktion $B \rightarrow A$ erschlossen worden sind. Das Gleichgewicht, zu welchem so geartete Gegenreaktionen führen, soll als ein „*Guldbergsches Gleichgewicht*“ bezeichnet werden.

Daß ein reaktionsfähiger Stoff *A* bzw. *B* nur auf *einer* Reaktionsbahn oder einem *einzigsten* Reaktionswege zu dem Gleichgewichte $A \rightleftharpoons B$ führt, ist bei der großen Mannigfaltigkeit des chemischen Geschehens im allgemeinen *nicht* zu erwarten. Vielmehr werden *mehrere* Reaktionsbahnen von dem reagierenden System betreten werden, wenn auch in der Regel *eine* Bahn die bevorzugte oder die rascheste sein wird.

Alsdann muß die *Guldbergsche Kinetik* einer *weiteren Bedingung* genügen:

2. Die Geschwindigkeit der effektiven Reaktion muß auf *allen* Reaktionsbahnen *gleichzeitig Null* werden. Da *jeder* Reak-

²¹ Über diesen Begriff siehe A. SKRABAL, Z. physik. Chem. (B) 3 (1929) 247.

tionsbahn eine Richtungsdivergenz entspricht, müssen also alle Richtungsdivergenzen gleichzeitig Null werden. Das Gleichgewicht, in dem das reagierende System endet, ist alsdann dadurch gekennzeichnet, daß es aus so vielen *Guldbergschen Gleichgewichten* besteht, als die Zahl der Reaktionsbahnen beträgt.

Diese zweite Bedingung fällt mit dem P. M. R. zusammen. Würde sie nicht erfüllt sein, so könnte das reagierende System zu einem WEGSCHEIDERschen thermodynamischen Paradoxon führen, die Kinetik würde ein Gleichgewicht ergeben, das mit der Thermodynamik unvereinbar ist.

Was die experimentelle Überprüfung der beiden Bedingungen anlangt, so ist zu bemerken, daß viele Fälle mit positivem Ergebnis notwendig wären, um die GULDBERGsche Kinetik als experimentell begründet hinzustellen, daß hingegen ein einziger Fall mit negativem Ergebnis der Prüfung genügt, um die GULDBERGsche Kinetik als allgemein gültiges Naturgesetz zu stürzen und in Hinblick auf die vielen positiven Überprüfungsergebnisse als „Grenzgesetz“ zu kennzeichnen. Dann würde die chemische Forschung vor die Frage nach dem allgemein gültigen kinetischen Massenwirkungsgesetz gestellt sein, demgegenüber sich die GULDBERGsche Kinetik als Sonderfall oder Grenzfall erweist. Dieses allgemein gültige Gesetz muß so geartet sein, daß aus ihm durch Degenerierung das GULDBERGsche Massenwirkungsgesetz hervorgeht.

Bleiben wir vornächst bei der ersten Bedingung, so ist festzustellen, daß die von EMIL BAUR²² und seiner Schule untersuchten „einseitigen Gleichgewichte“ dafür sprechen, daß diese Bedingung nicht allgemein erfüllt zu sein scheint.

Nun hat der eine von uns²³ vor längerer Zeit an den monomolekularen reversiblen Reaktionen gezeigt, daß die GULDBERGsche Kinetik eine mögliche, aber keine notwendige Deutung der Erfahrungstatsachen ist. Diese Erfahrungstatsachen gründen sich wohl ausschließlich auf die Messung von effektiven Reaktionen in makroskopischen Experimenten. Was wir messen, sind Stoffkonzentrationen und ihre zeitliche Veränderlichkeit. Ist letztere Null, so ist auch die Geschwindigkeit der effektiven Reaktion Null, unabhängig davon, ob das Gleichgewicht ein statisches oder kinetisches ist.

²² Vgl. E. BAUR u. H. SCHINDLER, Biochem. Z. 273 (1934) 381. Hier auch die Hinweise auf die übrige Literatur.

²³ A. SKRABAL, Mh. Chem. 55 (1930) 235 bes. 272.

Es ist nicht schwer, für die Geschwindigkeit reversibler Reaktionen *allgemeine Ansätze* zu machen, die sowohl die *einseitigen Gleichgewichte* als auch die *Guldbergsche Kinetik* umfassen. Nehmen wir als Beispiel die Reaktion $A+B \rightleftharpoons C$ her, so haben wir *zwei Fälle* zu unterscheiden. Verläuft die *Assoziation* als *effektive* Reaktion, so soll gelten:

$$\frac{dC}{dt} = \lambda AB - k' C \quad (64)$$

und geht die *Dissoziation* als *effektiver* Vorgang vor sich, so soll sein:

$$-\frac{dC}{dt} = kC - \lambda' AB. \quad (65)$$

Da beide Vorgänge zu demselben thermodynamischen Gleichgewichte führen sollen, so muß im *Gleichgewichte* sein:

$$\frac{AB}{C} = \frac{k'}{\lambda} = \frac{k}{\lambda'} = K, \quad (66)$$

wo K die Konstante des *statischen* Massenwirkungsgesetzes ist.

In Ansehung der Beziehung (66) können wir für (64) und (65) auch schreiben:

$$\frac{dC}{dt} = \lambda (AB - KC) \quad (64^*)$$

beziehungsweise:

$$-\frac{dC}{dt} = k \left(C - \frac{AB}{K} \right). \quad (65^*)$$

Aus diesen Gleichungen, mit welchen auch E. BAUR operiert, geht hervor, daß für $AB = KC$ sowohl der Assoziationsvorgang als auch der Dissoziationsvorgang sein Ende findet und damit Gleichgewicht herrscht.

Die *Guldbergsche Kinetik* verlangt von den *vier* Geschwindigkeitskoeffizienten, daß:

$$k' = k \quad \lambda' = \lambda, \quad (67)$$

womit (64) und (65) bzw. (64*) und (65*) *identisch* werden. Dann sagen wir, daß das Gleichgewicht ein *zweiseitiges* oder ein *Guldbergsches Gleichgewicht* ist.

Die Beziehung (67) wird aber weder von der Thermodynamik noch von den *allgemeinen* kinetischen Erfahrungen gefordert.

Sie stellt vielmehr einen Grenzfall des *allgemeinen Falles* vor, wo k' von k und λ' von λ *verschieden* ist:

$$k' \neq k \quad \lambda' \neq \lambda. \quad (68)$$

Diese *allgemeine Kinetik* führt zu *einseitigen* Gleichgewichten. Die Einseitigkeit kann eine so weitgehende sein, daß zum Beispiel λ und k' *Null* und k und λ' *endlich* sind. Dann ist die Gleichgewichtskonstante von der Form $K=0:0=k:\lambda'$ und das Gleichgewicht wird *nur* von der *Dissoziationsseite her* erreicht, während die Dissoziationsprodukte miteinander *nicht* in Reaktion treten, denn für $\lambda=0$ wird auch die Geschwindigkeit der Reaktion $A+B \rightarrow C$ nach (64*) Null.

Würden wir in *Mikroexperimenten* das kinetische Gleichgewicht *beobachten* können, so würden wir im Falle des *zweiseitigen* oder GULDBERG'schen Gleichgewichtes *nicht* feststellen können, ob dieses Gleichgewicht von der Assoziations- oder der Dissoziationsseite her erreicht wurde. Es ist immer von der *gleichen* „Turbulenz“. Diese Feststellung wäre aber im Falle eines *einseitigen* Gleichgewichtes *möglich*, weil je nach der Vorgeschichte des Gleichgewichtssystems der Grad der Turbulenz ein *anderer* wäre. Daß die Turbulenz eines kinetischen Gleichgewichtes eine *verschiedene* sein kann, ist uns eine geläufige Vorstellung, denn wir können sie ja durch Zugabe oder Wegnahme von Katalysatoren beliebig variieren.

In Ansehung der *einseitigen Gleichgewichte*, die nach den Zeitgesetzen (64) und (65) zustande kommen, ist festzustellen, daß — zum Unterschied von der GULDBERG'schen Kinetik — die zu einem Gleichgewichte führenden inversen Reaktionen *nicht* durch *zwei*, sondern im *allgemeinen* durch *vier* Geschwindigkeitskoeffizienten gekennzeichnet sind. Der Assoziationsvorgang mit seinem Koeffizienten λ *bestimmt* im Verein mit der Gleichgewichtskonstanten K den Koeffizienten k' *seiner* Gegenwirkung. Ebenso bestimmt der Koeffizient k des Dissoziationsvorganges den Koeffizienten λ' *seiner* Gegenwirkung. Der *bestimmende* Koeffizient ist immer der der *effektiven* Reaktion. Er bestimmt den Koeffizienten des Gegenpartners. Mit anderen Worten: *Die Aktion bestimmt die Reaktion oder die Wirkung die Gegenwirkung.*

Damit erledigt sich auch die *zweite Bedingung* als *keine* von der *allgemeinen Kinetik* geforderte. (Nur die *Guldberg'sche Kinetik* muß sie fordern, wenn sie nicht mit der Thermodynamik in Widerspruch gelangen will.) Das soll gleich an der Formaldehyd-Bisulfitreaktion dargetan werden. Die drei Koeffizienten λ_s , λ_w und λ_a der Assoziation bestimmen mit der Gleichgewichtskon-

stanten K die drei Koeffizienten k'_s , k'_w und k'_a der Gegenwirkung nach:

$$\frac{k'_s}{\lambda_s} = \frac{k'_w}{\lambda_w} = \frac{k'_a}{\lambda_a} = K \quad (69)$$

und in gleicher Weise bestimmen die Koeffizienten der Dissoziation k_s , k_w , k_a die ihrer Gegenwirkung λ'_s , λ'_w , λ'_a nach:

$$\frac{k_s}{\lambda'_s} = \frac{k_w}{\lambda'_w} = \frac{k_a}{\lambda'_a} = K. \quad (70)$$

Indem wir die Koeffizienten der Gegenwirkungen aus (69) und (70) eliminieren, erhalten wir für die *Bildung der Bisulfitverbindung*:

$$\frac{dC}{dt} = (h\lambda_s + \lambda_w + i\lambda_a)(AB - KC) \quad (71)$$

und für ihren *Zerfall*:

$$-\frac{dC}{dt} = (hk_s + k_w + ik_a)(C - \frac{AB}{K}). \quad (72)$$

Im *Experimente* haben wir *abseits vom Gleichgewichte* die *Bildungsgeschwindigkeit*:

$$\frac{dC}{dt} = (h\lambda_s + \lambda_w + i\lambda_a)AB \quad (73)$$

und die *Zerfallsgeschwindigkeit*:

$$-\frac{dC}{dt} = (hk_s + k_w + ik_a)C \quad (74)$$

gemessen. Es ist aus (71) und (72) ersichtlich, daß *unabhängig* von dem *Ausfall* dieser Messungen beide Reaktionen zu demselben thermodynamischen Gleichgewichte führen müssen. Während in Ansehung der Formeln der *Guldbergschen Kinetik* das P. M. R. ein *Problem* ist, kommt letzteres Prinzip in der *allgemeinen Kinetik* gar nicht in Frage. In der allgemeinen Kinetik haben *effektive* Reaktionen, die auf *mehreren* Bahnen verlaufen, eine *einzig* Richtungsdifferenz, mit deren Nullwerdung *Gleichgewicht* herrscht. Relationen zwischen den Geschwindigkeitskoeffizienten, die das P. M. R. von den Koeffizienten der *GULDBERG'schen Kinetik* fordert, sind in den Formeln der allgemeinen Kinetik *a priori eingebaut*.

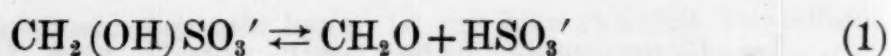
Geben wir die Existenz *einseitiger Gleichgewichte* und *einseitiger Gleichgewichtsreaktionen* zu, so ist damit auch die Möglich-

keit von „Zirkularreaktionen“²⁴ mit allen ihren Begleiterscheinungen, wie die *Existenz periodischer Reaktionen*²⁵, gegeben. Nur führen solche *Zirkularreaktionen* zu einem „Gleichgewichte“, das kein Gleichgewicht im *thermodynamischen* Sinne, sondern ein „stationärer Zustand“ ist, was vor vielen Jahren schon R. WEGSCHEIDER (loc. cit.) hervorgehoben hat²⁶.

Übersehen wir das kinetische *Tatsachenmaterial*, das durch die experimentelle Forschung bisher sichergestellt oder wahrscheinlich gemacht werden konnte, so kann dasselbe — ohne mit der Thermodynamik in Widerspruch zu gelangen — nur in der „*allgemeinen chemischen Kinetik*“ seine Darstellung und Erklärung finden. Der letzteren gegenüber erweist sich die klassische „*Guldbergsche Kinetik*“ als *Grenzfall*, der im Experimente wahrscheinlich sehr häufig realisiert ist.

Zusammenfassung.

Es wurden Gleichgewicht und Geschwindigkeit der *Formaldehyd-Bisulfitreaktion*:



in wäßriger Lösung bei 25° gemessen. Die von W. KERP und E. BAUR gefundene *Gleichgewichtskonstante* konnte über den ganzen Bereich der Azidität bestätigt werden. Was die *Geschwindigkeit* obiger Reaktion anlangt, so wurde sie sowohl von der *Dissoziationsseite* als auch von der *Assoziationsseite* her gemessen.

Die Messung der *Dissoziationsgeschwindigkeit* wird dadurch erschwert, daß in einem sauren Medium der *Umsatz* so gut wie unmeßbar *gering* ist, während im alkalischen Medium wieder die *Geschwindigkeit* unmeßbar *groß* ist. Hier hilft ein von T. D. STEWART und L. H. DONNALLY angewandter Kunstgriff, welche Forscher die Dissoziation der Benzaldehyd-Bisulfitverbindung bei *Gegenwart von Jod* untersuchten. Indem letzteres das Bisulfit so gut wie restlos und momentan abfängt, wirkt es als chemischer Depolarisator, und der Zerfall der Bisulfitverbindung geht voll-

²⁴ A. SKRABAL, Mh. Chem. 65 (1935) 275.

²⁵ A. SKRABAL, Z. physikal. Chem. (B) 6 (1930) 382.

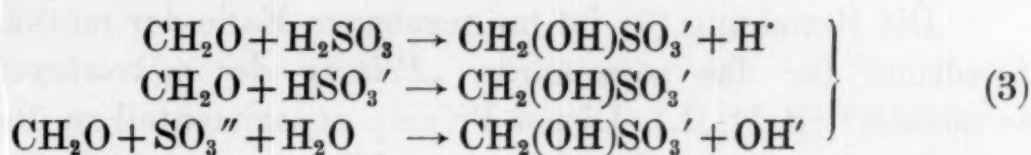
²⁶ Natürlich muß dieser stationäre Zustand und der ganze Verlauf der periodischen Reaktion mit der Thermodynamik *verträglich* sein. Daß dies der Fall ist, hat der eine von uns ausführlich dargetan.

ständig vor sich. Das *Ergebnis* der Messung der Dissoziation ist die Gleichung einer *Nebenwirkung*:

$$\frac{-dC}{dt} = (hk_s + k_w + ik_a) C, \quad (2)$$

wo C die Konzentration der Bisulfitverbindung, $h = [H']$ und $i = [OH']$ bedeutet. Die *drei* Koeffizienten der Nebenwirkung wurden numerisch sichergestellt.

Was die *Assoziationsreaktion* anlangt, so geht sie nach *drei* *Bruttogleichungen*:



vor sich, die alle im Experimente zu beobachten sind, so daß folgendes Zeitgesetz:

$$\frac{dC}{dt} = \{k_0 [\text{H}_2\text{SO}_3] + k_1 [\text{HSO}_3'] + k_2 [\text{SO}_3'']\} A, \quad (4)$$

wo A die Aldehydkonzentration ist, zu erwarten war. Nun sind die drei Existenzformen der schwefligen Säure voneinander nicht *unabhängig*, sondern bei gegebener Azidität miteinander durch die beiden Dissoziationskonstanten δ_1 und δ_2 der schwefligen Säure verknüpft, so daß man für (4) auch setzen kann:

$$\frac{dC}{dt} = (h\lambda_s + \lambda_w + i\lambda_a) AB \quad (5)$$

wo B die Bisulfitkonzentration bedeutet, und zwischen den Koeffizienten in (4) und (5) die Beziehungen bestehen:

$$\lambda_s = \frac{k_0}{\delta_1} \quad \lambda_w = k_1 \quad \lambda_a = \frac{\delta_2 k_2}{w} \quad (6)$$

wenn w das Ionenprodukt des Wassers ist.

Die Zeitgesetze (2) und (5) der *inversen Reaktionen* müssen zu einem *Gleichgewichte* der Form führen:

$$\frac{AB}{C} = \frac{hk_s + k_w + ik_a}{h\lambda_s + \lambda_w + i\lambda_a} = f(h) \quad (7)$$

während die *Thermodynamik* verlangt:

$$\frac{AB}{C} = K = \text{konst.} \quad (8)$$

Die Gleichgewichtsform (7) ist somit ein „*Wegscheider'sches Paradoxon*“. Wenn es *verschwinden* soll, so muß zwischen den *sechs* Koeffizienten die Beziehung bestehen:

$$\frac{k_s}{\lambda_s} = \frac{k_w}{\lambda_w} = \frac{k_a}{\lambda_a}, \quad (9)$$

wonach von den *sechs* Koeffizienten *nur vier unabhängig* sind. Eliminieren wir zwei der Koeffizienten aus (9), so geht in der Tat die Gleichgewichtsbedingung (7) in die von der Thermodynamik geforderte (8) über.

Die Beziehung (9) ist im gegebenen Falle der mathematische Ausdruck für das sogenannte „*Prinzip der mikroskopischen Reversibilität*“ (P. M. R.). Dieses Prinzip experimentell zu überprüfen war der eigentliche Zweck unserer Untersuchungen.

Zu diesem Behufe haben wir versucht, die *raschen* Reaktionen (3) zu messen. Die Koeffizienten k_1 und k_2 hat bereits C. WAGNER nach einer sinnvollen Methode, die den bekannten „*Landoltversuchen*“ konform ist, gemessen. Wir haben die Messungen von C. WAGNER wiederholt und seine Meßergebnisse bestätigen können. Unerklärlicherweise ergeben aber die Landoltversuche für k_2 einen Wert, der mit den *direkten* Beobachtungen *unvereinbar* ist. Die dritte Reaktion in (3) verläuft nämlich unmeßbar rasch, während sie nach dem in den Landoltversuchen gefundenen Werte von k_2 meßbar sein sollte.

Wir haben daher die Reaktionen (3) in sogenannten „*Schüttversuchen*“ auf *direktem Wege* gemessen und für k_2 in der Tat einen *sehr viel größeren* Wert erhalten. Wenn auch unsere Meßergebnisse zu wenig genau sind, um von ihnen sagen zu können, daß durch sie das P. M. R. widerlegt sei, so können wir noch weniger behaupten, daß sie dieses Prinzip stützen.

Gibt man aber die Existenz von *einseitigen Reaktionen* und *einseitigen Gleichgewichten*, die von E. BAUR und seinen Mitarbeitern untersucht worden sind, zu, so lassen sich die klassischen Gesetze der chemischen Kinetik derart abändern und erweitern, daß aus ihnen nicht nur die Existenz solcher einseitiger Reaktionen hervorgeht, sondern auch das P. M. R. als eine thermodynamische Forderung *wegfällt*. Dann lautet das Zeitgesetz der *Bildung* der Bisulfitverbindung:

$$\frac{dC}{dt} = (h\lambda_s + \lambda_w + i\lambda_a)(AB - KC) \quad (10)$$

und das ihres Zerfalles:

$$-\frac{dC}{dt} = (hk_s + k_w + ik_a) \left(C - \frac{AB}{K} \right), \quad (11)$$

(9) welche Zeitgesetze — ganz *unabhängig* von den Werten der sechs Geschwindigkeitskoeffizienten — zu dem von der Thermodynamik geforderten Gleichgewichte (8) führen.

Über den Verlauf von Reaktionen, an denen feste Stoffe teilnehmen¹

Von

G. F. HÜTTIG

Mit 11 Figuren im Text

(Eingegangen am 22. 7. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 10. 1936)

Im nachfolgenden soll eine kurze, übersichtliche Darstellung der wichtigsten Erscheinungen und deren Einordnung unter allgemeine Prinzipien gegeben werden, so wie wir es bei dem Studium von Reaktionen, an denen feste Stoffe teilnehmen, kennen gelernt haben². Es wird demnach der Verlauf von Reaktionen besprochen, welche beispielsweise den folgenden Typen angehören: Modifikation I \rightarrow Modifikation II (z. B. S rhombisch \rightarrow S monoklin) oder $AB \text{ fest} \rightarrow A \text{ fest} + B \text{ gasförmig}$ (z. B. $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$) oder $A \text{ fest} + B \text{ fest} \rightarrow AB \text{ fest}$ (z. B. $ZnO + Fe_2O_3 \rightarrow ZnFe_2O_4$) u. a. m. Das gemeinsame Merkmal solcher Vorgänge ist es, daß feste Zustände ineinander übergehen, wobei allenfalls gleichzeitig auch noch gasförmige oder flüssige Reaktionskomponenten von den festen Phasen aufgenommen oder abgegeben werden. Unsere eigenen Erfahrungen sind fast ausschließlich an Reaktionen gewonnen worden, deren Komponenten Oxyde waren. Da die vorliegende Zusammenstellung eine gesamte Übersicht der auf diesem Gebiete maßgebenden Prinzipien bringen will, so wird auch gelegentlich auf die mit anderen Objekten ausgeführten Arbeiten anderer Forscher zurückgegriffen werden. Damit wird auch die Möglichkeit einer weitergehenden Verallgemeinerung der hier zu behandelnden Grundlagen dargetan.

Bei den folgenden Ausführungen erwies es sich als zweckmäßig, solche Beobachtungen und Aussagen auszuschließen, welche sich nur mit den Ausgangskomponenten einerseits und den endgültigen Reaktionsprodukten andererseits befassen, so wie dies durch die Bruttoreaktionsgleichung ausgedrückt wird. Im Vordergrund des Interesses steht vielmehr die Tatsache, daß im Verlauf der hier betrachteten Reaktionen die festen Phasen lang-

¹ Aktive Oxyde, 103. Mittlg.

² Vgl. die Zusammenstellung unserer Mitteilungen im Anhang.

lebige, präparativ bequem erfaßbare *Zwischenzustände* durchschreiten können, welche bezüglich ihrer spezifischen Eigenschaften sowohl untereinander wie auch von den Ausgangs- und Endprodukten völlig verschieden gekennzeichnet sind; die Phänomenologie und die Gesetze dieser Art von Erscheinungen sind ausschließlich in den Vordergrund gerückt.

Damit ergibt sich aber auch eine wesentliche Erweiterung des hier zu behandelnden Gebietes. Es gibt nämlich viele Vorgänge, welche in der aufeinanderfolgenden Ausbildung der von den chemischen Reaktionen her bekannten *Zwischenzustände* bestehen, ohne daß aber in dem System eine chemische Umwandlung — dieses Wort in dem üblichen klassischen Sinne gebraucht — erfolgt. Ein Beispiel hierfür ist ein Gemisch von Berylliumoxyd und Eisenoxyd, in welchem sich bei allmählich steigender Temperatur mannigfache Wechselwirkungen der beiden Komponenten ereignen, welche auch die übereinstimmenden Merkmale etwa mit den bei der Vereinigung von Zinkoxyd und Eisenoxyd bekannten Vorstufen aufweisen, ohne daß es aber jemals zu irgend einer eigentlichen chemischen Umwandlung, z. B. hier zu der Bildung des Berylliumferrits, käme. Ähnlich müssen auch diejenigen Vorgänge gewertet werden, bei denen irgend ein wirklicher, unter Beteiligung fester Phasen stattfindender chemischer Vorgang in bezug auf die Art der sich ausbildenden Zwischenstufen, jedoch unter Beibehaltung des endgültigen, thermodynamisch bestimmten Reaktionszieles durch die bloße Gegenwart eines nach Ablauf der Reaktion praktisch unverändert vorliegenden Stoffes beeinflußt wird. Ein Beispiel hierfür sind die Veränderungen, welche der thermische Zerfall von Calciumcarbonat infolge einer zugemischten Menge Magnesiumoxyd erleidet. In unserer Fragestellung sind somit auch diejenigen Zustände eingeschlossen, welche die Träger der katalytischen Wirksamkeit der sogenannten Mischkatalysatoren sind (z. B. Zinkoxyd/Chromoxyd-Katalysatoren), ferner aber auch die einfachen Katalysatoren (wie z. B. Zinkoxyd), insofern hier Zustände betrachtet werden, welche nicht dem endgültigen Zustand entsprechen.

Daß die *Zwischenzustände* bei den klassischen Reaktionen (das sind solche, bei denen im Sinne der Phasenlehre eine vollkommen verlaufende chemische Reaktion stattfindet) einerseits und bei den unklassischen Reaktionen (deren Ablauf das obige Merkmal nicht trägt) andererseits von einem gemeinsamen Ge-

Über den Verlauf von Reaktionen, an denen feste Stoffe teilnehmen¹

Von

G. F. HÜTTIG

Mit 11 Figuren im Text

(Eingegangen am 22. 7. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 10. 1936)

Im nachfolgenden soll eine kurze, übersichtliche Darstellung der wichtigsten Erscheinungen und deren Einordnung unter allgemeine Prinzipien gegeben werden, so wie wir es bei dem Studium von Reaktionen, an denen feste Stoffe teilnehmen, kennen gelernt haben². Es wird demnach der Verlauf von Reaktionen besprochen, welche beispielsweise den folgenden Typen angehören: Modifikation I \rightarrow Modifikation II (z. B. S rhombisch \rightarrow S monoklin) oder $AB \text{ fest} \rightarrow A \text{ fest} + B \text{ gasförmig}$ (z. B. $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$) oder $A \text{ fest} + B \text{ fest} \rightarrow AB \text{ fest}$ (z. B. $ZnO + Fe_2O_3 \rightarrow ZnFe_2O_4$) u. a. m. Das gemeinsame Merkmal solcher Vorgänge ist es, daß feste Zustände ineinander übergehen, wobei allenfalls gleichzeitig auch noch gasförmige oder flüssige Reaktionskomponenten von den festen Phasen aufgenommen oder abgegeben werden. Unsere eigenen Erfahrungen sind fast ausschließlich an Reaktionen gewonnen worden, deren Komponenten Oxyde waren. Da die vorliegende Zusammenstellung eine gesamte Übersicht der auf diesem Gebiete maßgebenden Prinzipien bringen will, so wird auch gelegentlich auf die mit anderen Objekten ausgeführten Arbeiten anderer Forscher zurückgegriffen werden. Damit wird auch die Möglichkeit einer weitergehenden Verallgemeinerung der hier zu behandelnden Grundlagen dargetan.

Bei den folgenden Ausführungen erwies es sich als zweckmäßig, solche Beobachtungen und Aussagen auszuschließen, welche sich nur mit den Ausgangskomponenten einerseits und den endgültigen Reaktionsprodukten andererseits befassen, so wie dies durch die Bruttoreaktionsgleichung ausgedrückt wird. Im Vordergrund des Interesses steht vielmehr die Tatsache, daß im Verlauf der hier betrachteten Reaktionen die festen Phasen lang-

¹ Aktive Oxyde, 103. Mittlg.

² Vgl. die Zusammenstellung unserer Mitteilungen im Anhang.

lebige, präparativ bequem erfaßbare *Zwischenzustände* durchschreiten können, welche bezüglich ihrer spezifischen Eigenschaften sowohl untereinander wie auch von den Ausgangs- und Endprodukten völlig verschieden gekennzeichnet sind; die Phänomenologie und die Gesetze dieser Art von Erscheinungen sind ausschließlich in den Vordergrund gerückt.

Damit ergibt sich aber auch eine wesentliche Erweiterung des hier zu behandelnden Gebietes. Es gibt nämlich viele Vorgänge, welche in der aufeinanderfolgenden Ausbildung der von den chemischen Reaktionen her bekannten *Zwischenzustände* bestehen, ohne daß aber in dem System eine chemische Umwandlung — dieses Wort in dem üblichen klassischen Sinne gebraucht — erfolgt. Ein Beispiel hierfür ist ein Gemisch von Berylliumoxyd und Eisenoxyd, in welchem sich bei allmählich steigender Temperatur mannigfache Wechselwirkungen der beiden Komponenten ereignen, welche auch die übereinstimmenden Merkmale etwa mit den bei der Vereinigung von Zinkoxyd und Eisenoxyd bekannten Vorstufen aufweisen, ohne daß es aber jemals zu irgend einer eigentlichen chemischen Umwandlung, z. B. hier zu der Bildung des Berylliumferrits, käme. Ähnlich müssen auch diejenigen Vorgänge gewertet werden, bei denen irgend ein wirklicher, unter Beteiligung fester Phasen stattfindender chemischer Vorgang in bezug auf die Art der sich ausbildenden Zwischenstufen, jedoch unter Beibehaltung des endgültigen, thermodynamisch bestimmten Reaktionszieles durch die bloße Gegenwart eines nach Ablauf der Reaktion praktisch unverändert vorliegenden Stoffes beeinflusst wird. Ein Beispiel hierfür sind die Veränderungen, welche der thermische Zerfall von Calciumcarbonat infolge einer zugemischten Menge Magnesiumoxyd erleidet. In unserer Fragestellung sind somit auch diejenigen Zustände eingeschlossen, welche die Träger der katalytischen Wirksamkeit der sogenannten Mischkatalysatoren sind (z. B. Zinkoxyd/Chromoxyd-Katalysatoren), ferner aber auch die einfachen Katalysatoren (wie z. B. Zinkoxyd), insofern hier Zustände betrachtet werden, welche nicht dem endgültigen Zustand entsprechen.

Daß die *Zwischenzustände* bei den klassischen Reaktionen (das sind solche, bei denen im Sinne der Phasenlehre eine vollkommen verlaufende chemische Reaktion stattfindet) einerseits und bei den unklassischen Reaktionen (deren Ablauf das obige Merkmal nicht trägt) andererseits von einem gemeinsamen Ge-

sichtspunkt behandelt werden müssen, liegt in ihrer Wesensgleichheit begründet. Es wird aus dem Nachfolgenden ersichtlich werden, daß beide Reaktionsarten prinzipiell die gleichen Wege gehen, nur daß die erstere Reaktionsart auf diesem Wege etwas weiter fortschreitet (Endziel: stabile feste Stoffe) als die letztere (Endziel: irgend ein unklassischer Zwischenzustand). In beiden Fällen bestehen die Zwischenvorgänge, soweit sie eine einzelne feste Komponente betreffen, in Veränderungen des Dispersitätsgrades, des Ordnungsgrades der Moleküle, der Anzahl und der Verteilung der Gitterbaufehler bzw. Kristallgitterlücken, soweit sie die Wechselwirkung zweier Komponenten betreffen, in Veränderungen in der durch gegenseitige Abdeckung verschiedener Flächen bedingten Schutzwirkung gegen äußere Einflüsse, in den an den Berührungsstellen verschiedener Komponenten wirksamen, spezifisch gearteten Kraftfeldern, in den molekularen Überzügen der einen Komponente auf den Oberflächen der anderen Komponente, den Festigkeiten und der Verteilung dieser molekularen Überzüge und den Diffusionserscheinungen der einen Komponente in dem Kristallgitter einer anderen.

Im nachfolgenden sollen für die einzelnen Reaktionstypen Beispiele herangezogen werden und an diesen zunächst die Phänomenologie beschrieben und daraus die modellmäßige Vorstellung bzw. Gesetzmäßigkeit abgeleitet werden.

1. Reaktionstypus:

A (Modifikation I) \rightarrow A (Modifikation II).

Als Beispiel wollen wir die von HEDVALL und Mitarbeitern für Schwefel³ (Fig. 1, linker Teil) und für Wismut⁴ (Fig. 1, rechter Teil) mitgeteilten Ergebnisse benützen.

Schwefel besitzt einen Umwandlungspunkt bei 95,6°; unterhalb dieser Temperatur ist die rhombische, oberhalb dieser die monokline Modifikation stabil. Es wurden konstante Mengen Schwefel in Berührung mit einer schwefelsauren Kaliumpermanganatlösung bei konstanten Temperaturen innerhalb des Temperaturintervalles 91° bis 98° gehalten und nach stets gleichen Zeiten unter den gleichen Bedingungen die oxydierte Menge Schwefel bestimmt. In der Fig. 1 (linker Teil) ist auf der Abs-

³ J. A. HEDVALL, A. FLOBERG u. P. G. PALSSON, Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 75.

⁴ J. A. HEDVALL, R. HEDIN u. E. ANDERSSON, Z. anorg. allg. Chem. **212** (1933) 84.

zissenachse die Reaktionstemperatur, auf der Ordinatenachse die oxydierte Schwefelmenge aufgetragen. Die voll ausgezogene Kurve bezieht sich auf Versuche, welche vom rhombischen, die gestrichelte Kurve auf solche, welche vom monoklinen Schwefel ausgingen.

In der Fig. 1 (rechter Teil) sind die Ergebnisse ganz analoger Versuche mit Wismut dargestellt. Wismut besitzt bei etwa 75° einen Umwandlungspunkt, der aber nicht einer Umwandlung des Kristallgitters, sondern einer Umwandlung der „Sekundärstruktur“ („Blockstruktur“, „Mosaikstruktur“) entspricht. In diesem Fall wurde die Auflösungsgeschwindigkeit des Wismuts in Salpetersäure bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

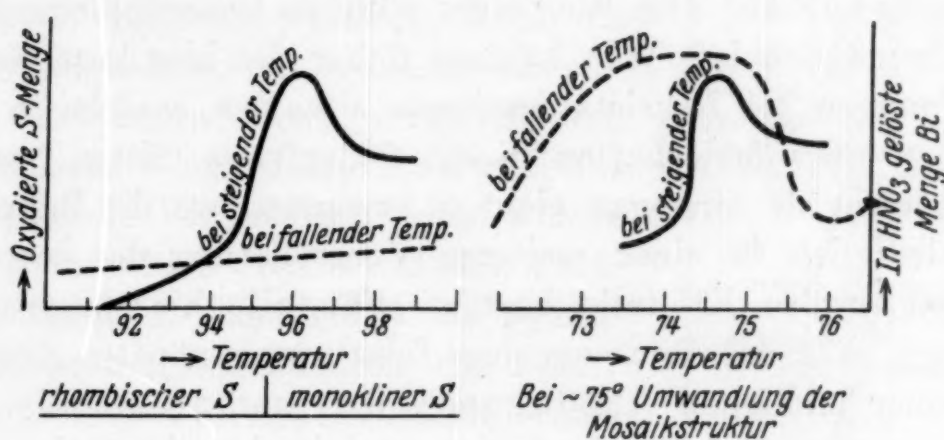


Fig. 1.

Aus diesen Ergebnissen geht folgendes eindeutig hervor: Während des Überganges der einen Modifikation in die andere treten Zwischenzustände auf, welche sich durch eine erhöhte Reaktivität auszeichnen (HEDVALL'sches Prinzip). Das ist auch an einigen anderen Fällen gezeigt worden, insbesondere an der erhöhten Reaktivität, welche Siliciumdioxid während seiner Modifikationsübergänge gegenüber Eisen-(III)-oxyd zeigt. Aber auch bei Temperaturpunkten, welche anders geartete Umwandlungen betreffen, wird der Durchgang durch eine gesteigerte Reaktivität bzw. katalytische Wirksamkeit bzw. auch andere maximale Eigenschaften beobachtet, so bei dem magnetischen und elektrischen Curiepunkt, auch während des Überganges eines fehlerhaften Kristallgitters in ein fehlerfreies (Rekristallisation vgl. Fig. 6 ferner 93. Mittlg.), ferner wurde während des Kristallisierens eines paramagnetischen Glases (E. STROTZER, bisher unveröffentlicht) und dem Übergang einer gallertartigen Masse in eine kristallisierte ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, 58. Mittlg.) in ähnlicher Weise der Durchgang durch maximal gesteigerte Eigenschaften beobachtet. Daß

es sich hierbei nicht um eine vorübergehende lokale Temperatursteigerung handeln kann, geht unter anderem aus dem Beispiel mit Wismut hervor, wo die maximalen Reaktivitäten sowohl bei steigender als auch bei fallender Temperatur beobachtet wurden, trotzdem die Wärmetönung des Vorganges in der einen Richtung exotherm, in der anderen endotherm sein muß. Daß bei dem Schwefel die bei fallender Temperatur ausgeführten Versuche eine solche Aktivitätssteigerung nicht zeigten, ist in der langsamen Umwandlungsgeschwindigkeit der monoklinen in die rhombische Modifikation begründet.

Allgemein scheint dieses Prinzip dort wirksam zu sein, wo der Übergang einer fixen Lagerung von Molekülen in eine andere Anordnung nur auf dem Weg einer völligen Umgruppierung aller Moleküle möglich ist. Wir können daher die hier beschriebenen Erscheinungen bei Rekristallisationen erwarten, welche in einem Übergang eines fehlerhaften in ein fehlerfreies Gitter bestehen, wir brauchen sie hingegen nicht zu erwarten, wo die Rekristallisation lediglich in einer weiteren Vergrößerung der schon vorhandenen großen Kristalle besteht. Für alle hier besprochenen Vorgänge paßt das Bild von dem falsch zugeknöpften Rock (Zustand einer leidlichen Absättigung), der erst vollständig aufgeknöpft werden muß (Zustand einer minimalen Absättigung und daher maximaler Reaktivität), um dann erst richtig zugeknöpft werden zu können (Zustand einer maximalen Absättigung). Im Interesse einer kurzen Bezeichnungsweise wollen wir die auf solchen Ursachen beruhenden Erscheinungen als das „Prinzip von dem falsch zugeknöpften Rock“ bezeichnen.

2. Reaktionstypus: $A \text{ fest} + B \text{ fest} \rightarrow AB \text{ fest}^5$.

Die Beschreibung der in diesem Reaktionstypus auftretenden Erscheinungen möge an Hand der Figuren 2, 3 und 4 erfolgen.

Die Fig. 2 bezieht sich auf den Vorgang $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZnFe}_2\text{O}_4$. Es wurde ein bestimmtes Zinkoxyd und Eisenoxyd im stöchiometrischen Verhältnis (1 ZnO :1 Fe_2O_3) gemischt und Anteile hievon immer in der Dauer von 6 Stunden auf verschiedenen hohen Temperaturen erhitzt. Von jedem der so hergestellten Präparate wurde nach dem Auskühlen eine Reihe von Eigen-

⁵ Eine ausführliche Behandlung dieses Reaktionstypus findet sich in der 101. Mittlg.

schaften bestimmt. In der Fig. 2 sind auf der Abszissenachse die Temperatur der Vorerhitzung und in den einzelnen Feldern auf der Ordinatenachse die jeweils beobachteten Eigenschaften bildlich dargestellt: Das Feld 1 zeigt das Sorptionsvermögen gegenüber einem in Methanol aufgelösten Bordeauxrot, das Feld 2 die katalytischen Wirksamkeiten gegenüber der Reaktion $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$, beobachtet bei 250° , das Feld 3 die katalytischen Wirksamkeiten gegenüber der Reaktion $2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$, beobachtet bei 510° , das Feld 4 die Hygroskopizitäten, d. h. die Geschwindigkeiten, mit welchen die einzelnen Präparate unter vergleichbaren Verhältnissen Wasserdampf sorbieren, das Feld 5 gibt die Veränderungen an, welche die Farbe innerhalb des OSTWALD'schen Farbatlasses erleidet, das Feld 6 die pyknometrisch bestimmten Dichten, das Feld 7 die magnetischen Suszeptibilitäten, wobei der Teil der Kurve, der sich auf *ferromagnetische* Präparate bezieht, gewellt gezeichnet ist, das Feld 8 die Intensität einer charakteristischen, dem ZnFe_2O_4 zukommenden Linie des Röntgenogramms (diese Linie wird also überhaupt erst oberhalb 600° sichtbar, um dann mit steigender Temperatur an Intensität zuzunehmen), das Feld 9 in gleicher Weise die Intensität einer dem Fe_2O_3 zukommenden Linie (die Linie ist bis 600° praktisch unverändert, nimmt bei weiterer Temperatursteigerung an Intensität ab, um bei den auf etwa 800° vorerhitzten Präparaten vollständig zu verschwinden), im Feld 9 ist nach oben zu die Fluoreszenzintensität aufgetragen, welche das reine ZnO bei gleicher Vorbehandlung in größerem Ausmaße als das $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ hat (59., 75., 89., 91., 92., 96. Mittlg.).

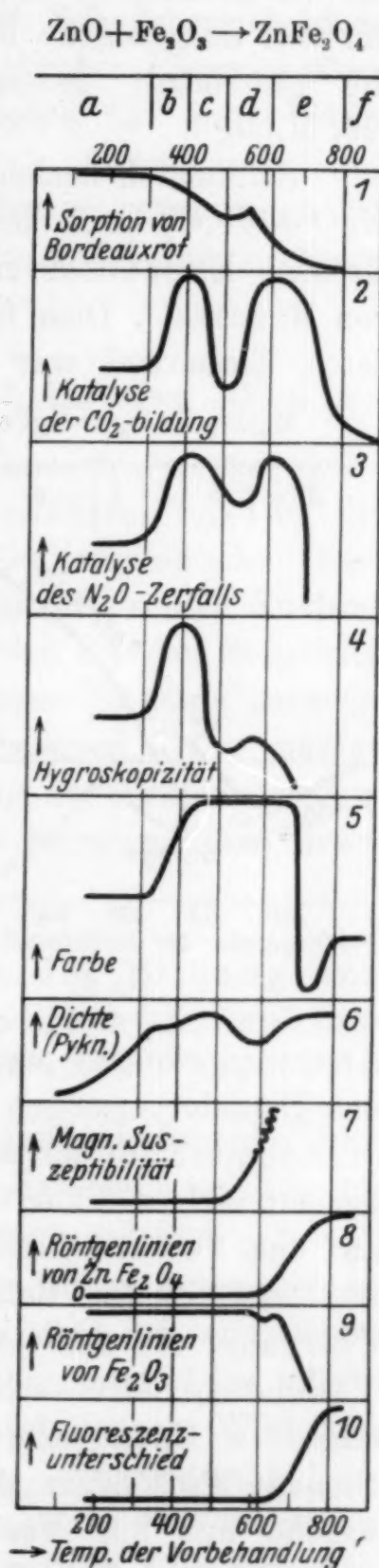


Fig. 2.

In der gleichen Weise bezieht sich die Fig. 3 auf den Vorgang $\text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgFe}_2\text{O}_4$. Hier wurde von jedem Präparat die Löslichkeit in Salzsäure bestimmt, und zwar bezieht sich die voll ausgezogene Kurve auf die Löslichkeiten des Fe_2O_3 und die gestrichelt gezeichnete Kurve auf diejenigen des MgO (99. Mittlg.).

Schließlich bezieht sich die Fig. 4 auf das an dem System $\text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ nach den radioaktiven Methoden von O. HAHN gemessene Emanationsvermögen (bisher unveröffentlichte Versuche von H. KITTEL). Dem für die Darstellung der Präparate verwendeten Eisenoxyd war etwas Radiothor einverleibt worden. Das

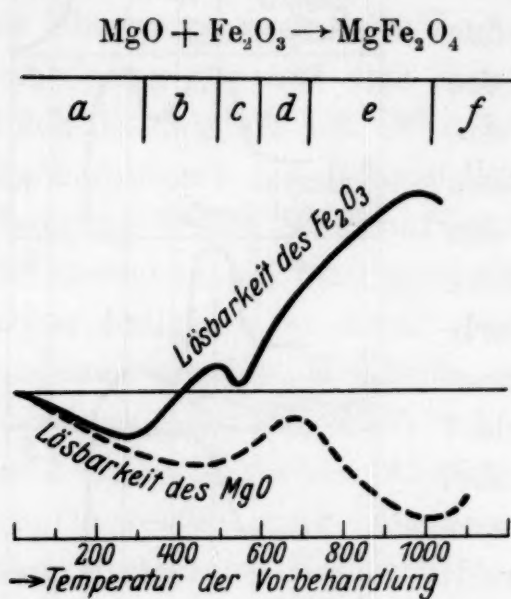


Fig. 3.

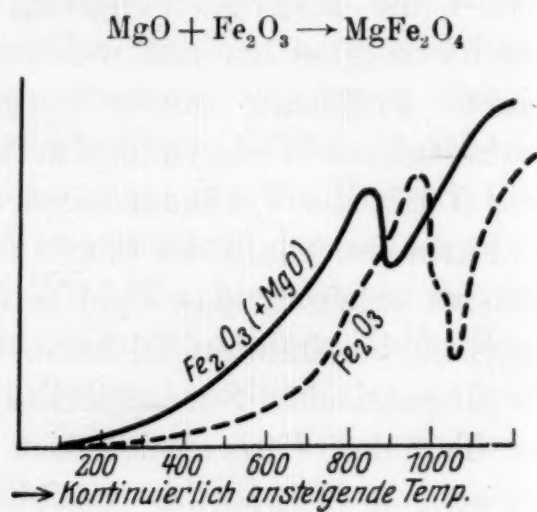


Fig. 4.

Ausgangspräparat wurde kontinuierlich ansteigend erhitzt und das Emanationsvermögen wurde während des Erhitzens beobachtet (Temperatur auf der Abszissenachse). Die voll ausgezogene Kurve bezieht sich auf das Gemisch $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$, die gestrichelte Kurve auf das Verhalten des Fe_2O_3 ohne jeden Zusatz.

Aus diesen Beispielen kann man schon ersehen, daß der Übergang von dem Oxydgemisch in die kristallisierte chemische Verbindung durch sehr verschieden gekennzeichnete und auf die einzelnen Untersuchungsmethoden sehr verschiedenartig ansprechende Zwischenzustände hindurchgeht. Die Untersuchungen, welche nur auf Veränderungen in der Oberfläche ansprechen (wie Messung der adsorptiven und katalytischen Wirksamkeiten, der Hygroskopizitäten, der Farbe) beginnen die ersten Veränderungen schon bei einer verhältnismäßig sehr niedrigen Temperatur (etwa 300°) anzuzeigen, die Messungen der Farbstoffsorptionsen sogar noch tiefer (etwa bei 150°). Diejenigen Messungen, welche

das erstmalige Auftreten von kristallisierten ZnFe_2O_4 anzeigen (Röntgenuntersuchungen, Fluoreszenz, Nachweis von ferromagnetischem Charakter), lassen erkennen, daß die Bildung des kristallisierten Zinkferrits erst bei 800° beginnt. Sehr lehrreich ist es, daß die sehr genau verfolgbaren paramagnetischen Eigenschaften, ganz unabhängig von den bisher betrachteten, die erste Veränderung bei etwa 520° anzeigen.

Die hier und an vielen anderen Systemen gewonnenen Ergebnisse lassen sich nach dem jeweils die Erscheinung beherrschenden Prinzip in folgender Weise deuten:

a) Die Abdeckungsperiode (Fig. 2: bis etwa 300°).

Schon ein bloßes Vermischen bei Zimmertemperatur kann eine so innige Oberflächenberührung herbeiführen, daß die der Einwirkung von Gasen und gelösten Stoffen zugängliche Oberfläche wesentlich kleiner ist, als dies im unvermischten Zustand der Fall ist. Von dieser Erscheinung werden bei den Sorptionsvorgängen aus Lösungen die gröber dispersen Sorptiva naturgemäß stärker beeinflusst als die feiner dispersen. Eine mäßige Temperatursteigerung in der Vorbehandlung des Präparates verstärkt den Effekt insofern, als auch die feineren Poren unzugänglicher werden.

b) Periode der Aktivierung infolge der Bildung von Zwittermolekülen und molekularen Oberflächenüberzügen (Fig. 2: etwa 300° bis 400°).

Dieser auf die Abdeckungsperiode folgende Lebensabschnitt wird möglicherweise in zwei, bei manchen Systemen zeitlich getrennt beobachtbare Abschnitte geteilt werden müssen:

α) Die an den Berührungspunkten der beiden Komponenten liegenden Moleküle werden durch das Kraftfeld der angrenzenden Moleküle in einen reaktiveren Zustand versetzt. Dies würde zwar zur Erklärung der gesteigerten katalytischen Wirksamkeiten („aktive Zentren“ von H. S. TAYLOR, „synergetische Verstärkung“ von G. M. SCHWAB), nicht aber auch zur Erklärung der gleichzeitig beobachteten Steigerung der sorptiven Eigenschaften (Hygroskopizität) auslangen.

β) Die bei beiden Komponenten bei tieferen Temperaturen praktisch vollständig an ortsfesten Gitterpunkten festgehaltenen Moleküle werden bei höheren Temperaturen eine gewisse Beweg-

lichkeit erhalten („TAMMANNscher Platzwechsel“, „Selbstdiffusion“). Bei allmählich ansteigender Temperatur wird eine solche Beweglichkeit in nennenswertem Ausmaße zuerst bei den in der *Oberfläche* liegenden Molekülen der Komponente mit den leichter beweglichen Molekülen eintreten. Diese sich bewegendenden Moleküle können von den Berührungsstellen unter Bevorzugung der Kanten und Risse (SCHWAB und PIETSCH) auch auf die Oberfläche der anderen Komponente gelangen und diese mit einer sehr dünnen, vielleicht molekularen Schichte überziehen. So verteilte Moleküle können natürlich eine höhere Reaktivität (vgl. Fig. 3 im Abschnitt *b*) die steigende Löslichkeit des Fe_2O_3 = „Actuarius“) aufweisen und mit Rücksicht auf das Kraftfeld der Unterlage, in welchem sie sich befinden, auch spezifische Eigentümlichkeiten zeigen. Die Oberfläche der umhüllten Komponente wird durch diesen Vorgang stabilisiert. (Vgl. Fig. 3 im Abschnitt *b*) die fallende Löslichkeit des MgO = „Actor“).

c) Periode der Desaktivierung der Zwittermoleküle und der molekularen Oberflächenüberzüge (Fig. 2: etwa 400° — 500°).

Die während der vorigen Periode gebildete molekulare Oberflächenschicht besteht aus aktivierten Molekülen, welche bei der Bildungstemperatur zum größten Teil als in der Oberfläche frei beweglich (VOLMER) oder zumindest sehr locker gebunden angenommen werden müssen. (Aktivierte Adsorption, H. S. TAYLOR). Eine weitere Temperatursteigerung kann eine Verfestigung der Bindung dieser Moleküle mit der Unterlage und wahrscheinlich auch eine bestimmte ortsfeste Einordnung auf der Kristalloberfläche der Unterlage herbeiführen. Damit ist eine Verminderung der Aktivität dieser Moleküle verbunden (Desaktivierung).

d) Periode der Aktivierung als Folge der inneren Diffusion (Fig. 2: etwa 500° — 620°).

Wenn nach der Desaktivierung der molekularen Oberflächenüberzüge die Temperatur weiter gesteigert wird, so wird die Temperatur erreicht, bei welcher bereits die Moleküle der einen Komponente innerhalb des eigenen Gitters einen merklichen Platzwechsel ausführen. Der Eintritt dieses Ereignisses ist eine Voraussetzung dafür, daß die Moleküle dieser leichter beweglichen Komponente nun auch in das Gitter der anderen Komponente auf dem Wege einer Diffusion eindringen. Von einem solchen

Vorgang wird selbstverständlich sowohl das Gitter als auch die Oberfläche der letzteren Komponente beeinflußt.

Bei dem System $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ beträgt die Aktivierungswärme dieses Vorganges 70.000 cal. Aus einer Anzahl verschiedener Gründe ist man berechtigt anzunehmen, daß das Fe_2O_3 in das ZnO bzw. MgO diffundiert. Dadurch würde das MgO eine Auflockerung erfahren; in der Tat sieht man [Fig. 3, Periode *d*] den stärksten Anstieg in der Löslichkeit des MgO (welches also diesmal der „Actuarius“ ist), wohingegen der Löslichkeitsanstieg des Fe_2O_3 gerade in diesem Gebiete etwas gehemmt ist.

e) Periode der Bildung kristallisierter Aggregate der Additionsverbindung (Fig. 2: etwa 620°—800°).

In dem Maße, als die Konzentration der diffusionsfähigen Komponente innerhalb des Gitters der anderen Komponente ansteigt, wächst die Wahrscheinlichkeit, daß es aus der festen Lösung zu einer Ausscheidung der kristallisierten Additionsverbindung kommt. Der Zeitpunkt, in welchem dieses Ereignis eintritt, scheint einstweilen schwer reproduzierbar zu sein, als ob es von der Anwesenheit schwer kontrollierbarer Kristallkeime abhängig wäre.

f) Periode der Ausheilung der Kristallbaufehler innerhalb der neu entstandenen kristallisierten Additionsverbindung (Fig. 2: oberhalb 800°).

Das kristallisierte Reaktionsprodukt ist mit Gitterbaufehlern behaftet und sehr fein dispers. Bei weiterer Temperatursteigerung gehen diese Systeme in den Zustand eines stabilen, fehlerfrei kristallisierenden, grob dispersen Pulvers über (vgl. a. Abschnitt 1).

Die Zahl der in ähnlicher Weise untersuchten Systeme ist derzeit recht groß (etwa 25) (vgl. a. die Zusammenstellung der mit einem * bezeichneten Arbeiten am Ende der vorliegenden Mitteilung.) Eine Anzahl von Systemen läßt sich zwanglos in die obige Einteilung einfügen. Demgegenüber gibt es Systeme, bei denen sich irgend ein Effekt gegenüber den anderen nur unzulänglich durchsetzt oder praktisch überhaupt ausbleibt.

Von den verschiedenartigen Einflüssen, welche den Reaktionsablauf graduell verändern können, ist der Einfluß des Mischungsverhältnisses und der Reaktionstemperatur (96. Mittlg.) und die Aktivität der Ausgangskomponenten bei isothermer Lei-

lichkeit erhalten („TAMMANNscher Platzwechsel“, „Selbstdiffusion“). Bei allmählich ansteigender Temperatur wird eine solche Beweglichkeit in nennenswertem Ausmaße zuerst bei den in der *Oberfläche* liegenden Molekülen der Komponente mit den leichter beweglichen Molekülen eintreten. Diese sich bewegenden Moleküle können von den Berührungsstellen unter Bevorzugung der Kanten und Risse (SCHWAB und PIETSCH) auch auf die Oberfläche der anderen Komponente gelangen und diese mit einer sehr dünnen, vielleicht molekularen Schichte überziehen. So verteilte Moleküle können natürlich eine höhere Reaktivität (vgl. Fig. 3 im Abschnitt *b*) die steigende Löslichkeit des Fe_2O_3 = „Actuarius“) aufweisen und mit Rücksicht auf das Kraftfeld der Unterlage, in welchem sie sich befinden, auch spezifische Eigentümlichkeiten zeigen. Die Oberfläche der umhüllten Komponente wird durch diesen Vorgang stabilisiert. (Vgl. Fig. 3 im Abschnitt *b*) die fallende Löslichkeit des MgO = „Actor“).

c) Periode der Desaktivierung der Zwittermoleküle und der molekularen Oberflächenüberzüge (Fig. 2: etwa 400° — 500°).

Die während der vorigen Periode gebildete molekulare Oberflächenschicht besteht aus aktivierten Molekülen, welche bei der Bildungstemperatur zum größten Teil als in der Oberfläche frei beweglich (VOLMER) oder zumindest sehr locker gebunden angenommen werden müssen. (Aktivierte Adsorption, H. S. TAYLOR). Eine weitere Temperatursteigerung kann eine Verfestigung der Bindung dieser Moleküle mit der Unterlage und wahrscheinlich auch eine bestimmte ortsfeste Einordnung auf der Kristalloberfläche der Unterlage herbeiführen. Damit ist eine Verminderung der Aktivität dieser Moleküle verbunden (Desaktivierung).

d) Periode der Aktivierung als Folge der inneren Diffusion (Fig. 2: etwa 500° — 620°).

Wenn nach der Desaktivierung der molekularen Oberflächenüberzüge die Temperatur weiter gesteigert wird, so wird die Temperatur erreicht, bei welcher bereits die Moleküle der einen Komponente innerhalb des eigenen Gitters einen merklichen Platzwechsel ausführen. Der Eintritt dieses Ereignisses ist eine Voraussetzung dafür, daß die Moleküle dieser leichter beweglichen Komponente nun auch in das Gitter der anderen Komponente auf dem Wege einer Diffusion eindringen. Von einem solchen

Vorgang wird selbstverständlich sowohl das Gitter als auch die Oberfläche der letzteren Komponente beeinflußt.

Bei dem System $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ beträgt die Aktivierungswärme dieses Vorganges 70.000 cal. Aus einer Anzahl verschiedener Gründe ist man berechtigt anzunehmen, daß das Fe_2O_3 in das ZnO bzw. MgO diffundiert. Dadurch würde das MgO eine Auflockerung erfahren; in der Tat sieht man [Fig. 3, Periode *d*] den stärksten Anstieg in der Löslichkeit des MgO (welches also diesmal der „Actuarius“ ist), wohingegen der Löslichkeitsanstieg des Fe_2O_3 gerade in diesem Gebiete etwas gehemmt ist.

e) Periode der Bildung kristallisierter Aggregate der Additionsverbindung (Fig. 2: etwa 620°—800°).

In dem Maße, als die Konzentration der diffusionsfähigen Komponente innerhalb des Gitters der anderen Komponente ansteigt, wächst die Wahrscheinlichkeit, daß es aus der festen Lösung zu einer Ausscheidung der kristallisierten Additionsverbindung kommt. Der Zeitpunkt, in welchem dieses Ereignis eintritt, scheint einstweilen schwer reproduzierbar zu sein, als ob es von der Anwesenheit schwer kontrollierbarer Kristallkeime abhängig wäre.

f) Periode der Ausheilung der Kristallbaufehler innerhalb der neu entstandenen kristallisierten Additionsverbindung (Fig. 2: oberhalb 800°).

Das kristallisierte Reaktionsprodukt ist mit Gitterbaufehlern behaftet und sehr fein dispers. Bei weiterer Temperatursteigerung gehen diese Systeme in den Zustand eines stabilen, fehlerfrei kristallisierenden, grob dispersen Pulvers über (vgl. a. Abschnitt 1).

Die Zahl der in ähnlicher Weise untersuchten Systeme ist derzeit recht groß (etwa 25) (vgl. a. die Zusammenstellung der mit einem * bezeichneten Arbeiten am Ende der vorliegenden Mitteilung.) Eine Anzahl von Systemen läßt sich zwanglos in die obige Einteilung einfügen. Demgegenüber gibt es Systeme, bei denen sich irgend ein Effekt gegenüber den anderen nur unzulänglich durchsetzt oder praktisch überhaupt ausbleibt.

Von den verschiedenartigen Einflüssen, welche den Reaktionsablauf graduell verändern können, ist der Einfluß des Mischungsverhältnisses und der Reaktionstemperatur (96. Mittlg.) und die Aktivität der Ausgangskomponenten bei isothermer Lei-

tung näher untersucht worden. Bei dem System $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ kann ein ganz geringer Chromoxydzusatz (nicht über 5 Mol %) zu dem Zinkoxyd unter sonst vergleichbaren Bedingungen maximale katalytische Effekte des Methanolzerfalles bewirken (83. Mittlg.). Ein solches Verhalten läßt sich sehr gut aus der Vorstellung verstehen, daß zur Ausbildung eines aktiven (synergetisch wirksamen) molekularen Oberflächenüberzuges des Chromoxyds über das Zinkoxyd [Periode b)] nur eine sehr geringe Menge des ersteren erforderlich ist und daß ein unnötiger Überschuß des an sich hier katalytisch wenig wirksamen Chromoxyds als Ballast wirkt.

Aus den kinetischen Untersuchungen über die Aktivierungswärme der Teilvorgänge folgt, daß zur präparativen Darstellung eines bestimmten Zwischenzustandes diejenige Temperatur die geeignetste ist, bei welcher das Verhältnis seiner Bildungsgeschwindigkeit (aus dem vorangehenden Zustand) und seiner Umwandlungsgeschwindigkeit (in den nachfolgenden Zustand) möglichst günstig ist, d. h. der erstere Wert im Vergleich zu dem letzteren möglichst groß ist.

Für die meisten Systeme läßt sich ein bestimmter charakteristischer q -Wert angeben, welcher die Aktivierungswärme des N_2O -Zerfalles darstellt, wenn dieser von dem *aktivierten* Zustand des betreffenden Systems katalysiert wird.

3. Reaktionstypus $\text{AB fest} \rightarrow \text{A fest} + \text{B fest}$.

Dieser Typus stellt den entgegengesetzten Reaktionsverlauf des im vorigen Abschnitt behandelten Vorganges dar. Daß auch bei diesem Vorgang aktive Zwischenzustände durchschritten werden, zeigen die magnetischen Untersuchungen des *Nontronits* von GEILMANN, KLEMM und MEISEL⁶. Nontronit ist ein ferroisenfreies Ferrisilikat der Formel $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Bei dem Erhitzen verliert das Mineral unterhalb 200° das Kristallwasser, zwischen 300° und 500° das Konstitutionswasser, zwischen 800° und 1200° treten die hier interessierenden Zwischenzustände auf, welche schließlich zur Bildung von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und SiO_2 führen. Die Messungen der magnetischen Suszeptibilitäten einer Reihe von verschieden hoch erhitzten Anteilen des Präparates (auf der Abszissenachse ist die Temperatur der Vorerhitzung eingetragen) sind in der Fig. 5 dargestellt. Auf der Ordinatenachse sind bei konstanter Feldstärke die Suszeptibilitäten aufgetragen, wobei

⁶ W. GEILMANN, W. KLEMM u. K. MEISEL, Naturwiss. 20 (1932) 639.

die ferromagnetischen Zustände durch eine Wellenlinie dargestellt sind. Man sieht auch hier, daß die den Zwischenzuständen zukommenden Suszeptibilitätswerte höher sind sowohl als diejenigen des Ausgangsstoffes, wie auch

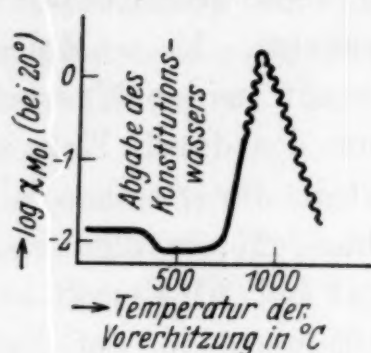
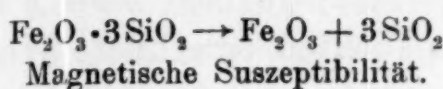


Fig. 5.

diejenigen der endgültigen Reaktionsprodukte.

Trotzdem diesem Reaktionstypus fraglos nicht nur ein prinzipielles, sondern auch ein technisches Interesse zukommt (z. B. bei der „Aktivierung durch Calcinieren“, vor allem aber bei den Prozessen der Keramik u. a. m.), liegen bis jetzt eingehende Untersuchungen nicht vor. Für den Vorgang $2\text{FeAsO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_5$ beschreiben ADADUROW und GERNET⁷ den Ablauf in zwei Teilvorgängen.

4. Reaktionstypus: AB fest \rightarrow A fest + B gasförmig.

Eine solche gut untersuchte Reaktion ist die Entwässerung des Nadel-eisenerzes, entsprechend dem Gesamt-vorgang $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (Dampf) (93., 94. und 100. Mittlg.). In der Fig. 6 sind für eine Reihe von verschiedenen

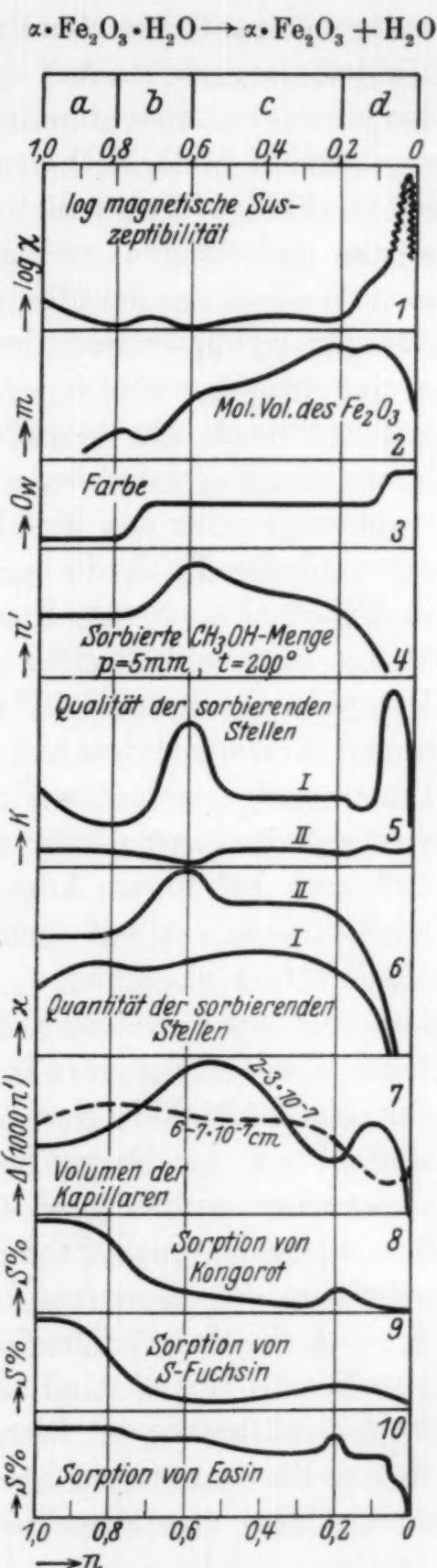


Fig. 6.

⁷ J. E. ADADUROW u. D. W. GERNET, Chem. J. Ser. W. J. physic. Chem. 3 (1932) 507.

weitgehend entwässerten Präparaten eine Anzahl von Eigenschaften bildlich dargestellt. Auf der Abszissenachse ist der Wassergehalt des jeweils untersuchten Präparates aufgetragen, und zwar bedeutet n = Anzahl Mole H_2O pro 1 Mol Fe_2O_3 . Auf der Ordinatenachse ist im Feld 1 die magnetische Suszeptibilität bei konstanter Feldstärke aufgetragen, wobei die ferromagnetischen Zustände durch eine Wellenlinie kenntlich gemacht sind; in dem Feld 2 ist der aus den pyknometrisch bestimmten Dichten errechnete Wert von m eingetragen, wobei $m = (Mv - Mv_0 \cdot n) / (1 - n)$ bedeutet (Mv = Molekularvolumen des betreffenden Präparates, Mv_0 = Molekularvolumen des Nadeleisenerzes), es wäre somit in der klassischen Betrachtungsweise das Molekularvolumen des durch Entwässerung entstandenen Fe_2O_3 ; in dem Felde 3 ist in der gleichen Weise wie in Fig. 2 (Feld 5) die Farbe veranschaulicht; in dem Feld 4 die Menge Methanol, welche das Präparat bei 20°C und bei einem Dampfdruck des $\text{CH}_3\text{OH} = 5 \text{ mm}$ aufnimmt; in den Feldern 5, 6 und 7 sind einige aus den für jedes Präparat gegenüber Methanol aufgenommenen Sorptionsisothermen gewonnenen Rechenwerte eingetragen; trägt man nämlich die an ein und demselben Präparat bei einer Adsorptionsisotherme gemessenen Gleichgewichtsdrucke $= p$ auf einer Abszissenachse auf und senkrecht dazu die Werte p/n' , wobei n' die bei dem Druck p vom Bodenkörper aufgenommene Methanolmenge bedeutet, so müssen die so erhaltenen Punkte auf einer Geraden liegen, falls die Voraussetzungen für die Gültigkeit der LANGMUIR'schen Adsorptionstheorie erfüllt sind; ist α der Neigungswinkel dieser Geraden gegen die Abszissenachse, so ist $\alpha = 1/\text{tg} \alpha$ ein Maß für die Quantität (Anzahl) der adsorbierenden Stellen; bezeichnet man die Größe des Abschnittes der Geraden auf der Ordinatenachse mit b , so ist $K = \alpha b$ ein Maß für die Qualität (Güte) der adsorbierenden Stellen. Die Werte für K sind in dem Feld 5, die Werte für α in dem Feld 6 aufgetragen. Die Analyse der so ausgewerteten tatsächlichen Beobachtungen hat gezeigt, daß man bei *jedem* Präparat *zwei* Arten von adsorbierenden Stellen annehmen muß. Solche Stellen, welche besser adsorbieren, aber in geringerer Zahl vorhanden sind (adsorbierende Stellen der ersten Art, in der Figur mit I bezeichnet) und solche Stellen, welche schlechter adsorbieren, aber in größerer Zahl vorhanden sind (adsorbierende Stellen der zweiten Art, in der Figur mit II bezeichnet). Alle diese Auswertungen können nur auf Grund derjenigen Gleichgewichtsdrucke vorgenommen werden, welche zu einer Kapillarkon-

densation nicht ausreichen. Für das Gebiet der Kapillarkondensation sind einige Rechenwerte in dem Felde 7 dargestellt; auf der Grundlage der ZSIGMONDYschen Berechnung des Kapillardurchmessers aus dem zugehörigen Gleichgewichtsdruck wurde die Größe des Kapillarvolumens berechnet, welche von Kapillaren mit dem Durchmesser $2 \cdot 10^{-7}$ bis $3 \cdot 10^{-7}$ cm liegt (voll ausgezogene Kurve) und in gleicher Weise für Kapillaren, deren Durchmesser in dem Intervall $6 \cdot 10^{-7}$ bis $7 \cdot 10^{-7}$ cm liegt (gestrichelte Kurve). Schließlich sind in den Feldern 8, 9 und 10 in der gleichen Weise wie in der Fig. 2, Feld 1, die Sorptionswerte gegenüber Kongorot bzw. Säure-Fuchsin bzw. Eosin dargestellt.

Mit einer ähnlichen Fragestellung wurde der Verlauf der Reaktionen $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnC}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ und anschließend $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{ZnO} + \text{CO} + \text{CO}_2$ untersucht (52. Mittlg.); diese Vorgänge wurden durch pyknometrische Dichtebestimmungen, disper-soid-analytische Untersuchungen, Aufnahme von Mikrophotogrammen und der TAMMANNschen Methode der Umdrehungsgeschwindigkeit eines Rührers verfolgt. Es hat ferner SLONIM⁸ den Vorgang der allmählichen Entwässerung an einer Reihe von Zeolithen röntgenspektroskopisch untersucht, wobei sich folgendes ergab: Hat an einer Kristallfläche oder im Innern die Dissoziation begonnen, so bleibt zuerst die Zelle, aus der ein Bestandteil entwichen ist, in ihrer Form und Größe bestehen, auch dann, wenn es sich um größere Bezirke handelt. Der Veränderung der Größe der Zelle folgt ein Zustand der Umordnung der inneren Struktur (Röntgenasterismus, schwaches bzw. völliges Ausbleiben von Röntgenbildern), was einem Zustand der Amorphie entsprechen würde, aus dem sich dann der endgültige Gittertypus ausbildet; hiebei ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß die hier angegebenen zwei Zwischenzustände, nämlich die Erhaltung des Gittertyps und der amorphe Charakter keine irgendwie bevorzugte Haltepunkte auf dem Wege der Umwandlung sind; diese Vorgänge sind also sicher wesensähnlich, jedoch besser erfaßbar als die im Abschnitt 1 unter das „HEDVALIsche Prinzip“ eingeordneten Erscheinungen.

In ähnlicher Weise, wie der Verlauf der in Abschnitt 2 beschriebenen Reaktionstypen sich in einzelne, zeitlich aufeinanderfolgende Vorgänge zergliedern läßt, kann dies auch an Hand

⁸ Ch. SLONIM, Z. Elektrochem. **36** (1930) 439.

der Entwässerung des Nadeleisenerzes (Fig. 6) für den vorliegenden Reaktionstypus erfolgen. Die Lebensabschnitte und ihre Kennzeichen sind die folgenden:

a) Periode der homogenen Umwandlung ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$ bis $0.8 \text{ H}_2\text{O}$).

Als derzeit wahrscheinlichste Deutung kommt die Annahme in Betracht, daß in diesem Gebiete in dem Bodenkörper eine einzige Phase variablen Wassergehaltes vorliegt. So wie zumindest das nicht völlig geordnete Gitter vom Nadeleisenerztypus einen variablen, über die stöchiometrische Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$ hinausgehenden Wassergehalt beherbergen kann, kann es auch noch eine Zeitlang existieren, wenn der Wassergehalt unter diesen Betrag sinkt.

b) Periode der Entmischung in zwei Phasen ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.8 \text{ H}_2\text{O}$ bis $0.6 \text{ H}_2\text{O}$).

Im Verlaufe der eben gekennzeichneten Periode a) nimmt die Konzentration des Wassers innerhalb des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Gitters immer mehr ab, bis es schließlich auf dem Weg über zunächst vereinzelt auftretende Keime zu einem spontanen Umklappen in das $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Gitter kommt. Hievon wird größenordnungsmäßig ein solcher Teil des Gitters erfaßt, welcher der bis dahin ausgetriebenen Menge Wasser ungefähr äquivalent ist, das sind in dem hier herangezogenen Beispiel immerhin etwa 20 % des gesamten Bodenkörpers. Für Modifikationsänderungen besagt das HEDVALLsche Prinzip, daß im Zustand der Umwandlung die chemische Reaktivität und auch einige sonstige Eigenschaften maximale Werte durchschreiten. Nach unseren Erfahrungen ist die gesteigerte Aktivität auch vielfach durch höhere magnetische Suszeptibilitäten charakterisiert.

c) Periode der Entwässerung mit zwei festen Phasen im Bodenkörper ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.6 \text{ H}_2\text{O}$ bis $0.2 \text{ H}_2\text{O}$).

In diesem Teil erfolgt die Entwässerung so, wie es der klassischen Vorstellung über diesen Vorgang entspricht, daß nämlich jede entnommene Wassermenge von einer entsprechenden Verminderung der wasserreicheren und Vermehrung der wasserärmeren Phase begleitet ist. Allerdings ist die letztere Phase sicher nicht einheitlich; aus den Röntgenogrammen ist zu schließen, daß sie in Zuständen verschiedenen Ordnungsgrades vorliegt, wobei ein Teil als noch vorwiegend amorph, ein anderer Teil schon als vorwiegend kristallisiert im Bodenkörper enthalten ist.

d) Periode der Ausheilung von Kristallbaufehlern ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.2 \text{ H}_2\text{O}$ bis $0.0 \text{ H}_2\text{O}$).

Zu Beginn dieser Periode liegt ein $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit wenig geordnetem Kristallgitter vor, welches das in dem Bodenkörper noch enthaltene Wasser innerhalb dieses Kristallgitters (oder vielleicht auch zum Teil angereichert an den Oberflächen) beherbergt. Die Vorgänge dieser Periode bestehen nun in einem Übergang des ungeordneten Gitters in das geordnete Hämatitgitter. Während der ersten Abläufe dieser Vorgänge wird auch das restliche, im Bodenkörper noch vorhandene Wasser ausgestoßen. Auffallend ist es nun, daß diese Periode der Ausheilung der Kristallbaufehler oder Rekristallisation von einem Durchschreiten maximaler aktiver Eigenschaften begleitet ist, eine Erscheinung, wie wir sie schon früher (Abschnitt 1) unter das „Prinzip von dem falsch zugeknöpften Rock“ eingeordnet haben.

Diese Einteilung und Deutung des gesamten Reaktionsablaufes ergibt sich nicht nur auf Grund der in der Fig. 6 dargestellten Beobachtungen, sondern auch aus den hier in den Einzelheiten nicht näher mitgeteilten röntgenspektroskopischen Befunden.

Die Periode der homogenen Umwandlung (Periode a) wird um so mehr in Erscheinung treten und die beiden nachfolgenden Perioden verkürzen und vielleicht völlig verdrängen, je mehr sich das Ausgangsprodukt von dem gut kristallisierten Zustand entfernt und dem Zustand eines amorphen Geles nähert. In dieser Richtung liegt auf dem Gebiete der Oxydhydrate ein großes experimentelles und theoretisches Material vor⁹. Sehr naheliegend sind hier auch die Fragen nach einer Verknüpfung der klassischen Lehre von der Statik und Dynamik heterogener Systeme mit der modernen Lehre von der Bedeutung der „aktiven Zentren“ bei der Reaktionsgeschwindigkeit und katalytischen Wirksamkeit (Vortrag in Wien 1931, 45. Mittlg.). Die zahlreichen Arbeiten, welche sich mit der Kinetik dieses Reaktionstypus befassen, unterstellen ihrer Deutung stets nur einen Vorgang, wie er der Periode b) entspricht. Selbst dort, wo dies tatsächlich zutrifft, darf nicht übersehen werden, daß der Entwässerungsvorgang doch eine Superposition vieler einzelner Vorgänge ist (79. Mittlg.). Wenn die eigentliche Gasabgabe der langsamste Vorgang ist und wenn sich alle noch unzersetzten Moleküle im Boden-

⁹ Vgl. R. FRICKE u. G. F. HÜTTIG, Handbuch der Oxydhydrate (allgemeiner Teil), Akad. Verlagsges. Leipzig 1936.

körper statistisch untereinander gleich verhalten, so erfolgt die Zersetzung nach einem monomolekularen Schema, d. h. die Zerfallsgeschwindigkeit $= c = kn$, wobei n die jeweils in dem Bodenkörper noch vorhandene unzersetzte Menge und k einen Proportionalitätsfaktor darstellt. Zerfallen jedoch die an der Oberfläche oder in den Phasengrenzen liegenden Moleküle wesentlich rascher als die übrigen und weicht die Form der Partikel nur wenig von einem regulären Körper ab, so ist die Zerfallsgeschwindigkeit $= c = kn^{2/3}$. Treffen die vorigen Voraussetzungen zu, ist jedoch die Diffusion des Gases von der Zerfallsstelle zu der Oberfläche der langsamste Vorgang, so wird die Zerfallsgeschwindigkeit $= c = kn^{1/3}$ (54., 56., 57., 65., 71. und 79. Mittlg.). Demnach kann also auch durch eine entsprechende Formgebung (z. B. Ausbreitung des Bodenkörpers in sehr dünnen Schichten) die Kinetik und der Reaktionsweg verändert werden (76. Mittlg.).

5. Gedächtnis der Materie.

Mit dem vorigen Reaktionstypus in engem Zusammenhang, jedoch von einer viel allgemeineren Zuständigkeit sind die Erscheinungen, welche wir als das „Gedächtnis der Materie“ bezeichnen wollen. Wir verstehen darunter die Erscheinung, daß Stoffe, welche im klassischen Sinn als identisch angesprochen werden müssen, je nach dem Ausgangsmaterial, aus welchem sie hergestellt wurden, noch deutliche, durch das Ausgangsmaterial bedingte Eigenschaften zeigen.

Ein durch vorsichtiges Entwässern aus dem amorphen Aluminiumoxydhydrat-Gel hergestelltes γ -Aluminiumoxyd gibt bei der Wiederbewässerung wieder ein amorphes Aluminiumoxydhydrat. Ein aus Bayerit hergestelltes γ -Aluminiumoxyd gibt bei der Wiederbewässerung wieder den Bayerit (67. Mittlg.). Eine eingehende Untersuchung hat die Abhängigkeit der katalytischen Wirksamkeit verschiedener Magnesiumoxyde von ihrer Darstellungsart und Vorgeschichte erfahren (77. Mittlg.). Am anschaulichsten wird das hier maßgebende Prinzip durch die bisher nicht veröffentlichten Versuche von ZEIDLER und FRANZ dargestellt: ein durch thermische Zersetzung von Aluminiumnitrat hergestelltes Aluminiumoxyd war z. B. in Salpetersäure vierzehnmal löslicher als in Essigsäure, wohingegen ein aus basischem Aluminiumazetat hergestelltes Aluminiumoxyd unter den ganz gleichen Verhältnissen in Salpetersäure nur 2,8mal löslicher war als in Essigsäure. Eine Versuchsreihe, welche außer auf die

beiden genannten Ausgangsprodukte auch auf Aluminiumoxyde ausgedehnt wurde, welche aus Aluminiumformiat bzw. Aluminiumtartrat hergestellt wurden und bei denen auch die Löslichkeiten außer in Salpetersäure und Essigsäure in Ameisensäure und Weinsäure untersucht wurden, zeigten als allgemeine Richtlinie, daß immer diejenige Säure das relativ größte Lösungsvermögen hat, welche in dem zur Herstellung des Oxyds verwendeten Salz enthalten war.

In der Fig. 7 sind die Ergebnisse einer Versuchsreihe gezeichnet, welche die Löslichkeiten einer Reihe von Präparaten betrifft, welche aus Aluminiumnitrat hergestellt wurde und welche sich durch ein verschiedenes Ausmaß der Zersetzung unterscheidet. Auf der Abszissenachse sind die Prozente des gesamten Glühverlustes eingetragen, welche das jeweils untersuchte Präparat noch besitzt. Im unteren Teil dieser Figur ist auf der Ordinatenachse die Löslichkeit dieser Präparate, und zwar in Salpetersäure bzw. Essigsäure bestimmter Konzentration aufgetragen. Im oberen Teil dieser Figur ist auf der Ordinatenachse das Verhältnis der Löslichkeit in Salpetersäure und Essigsäure gezeichnet. Man sieht, daß dieser Wert in unserem Fall ein Maximum zeigt, wenn noch etwa 43% verflüchtigbarer Substanzen in dem Präparat enthalten sind.

Die Gesamtheit der Ergebnisse zwingt zu folgender Auffassung: Die festen Stoffe (in diesem Fall das Aluminiumoxyd) entstehen im allgemeinen zuerst in Kristallaggregaten, welche noch mit Gitterbaufehlern behaftet sind. Die Gitterbaufehler bestehen vielfach in unbesetzt gebliebenen (leeren) Stellen innerhalb des Gitters. Die Anordnung dieser Fehler, welche wir als den „Rhythmus der Anordnung“ bezeichnen wollen, trägt noch die Merkmale des Ausgangsstoffes, ist also je nach der Wahl des Ausgangsstoffes verschieden. Dieser Rhythmus der Anordnung ist so geartet, daß er unter allen möglichen Anordnungen derjenige ist, welcher die rascheste Rückverwandlung in das ursprüngliche Ausgangsprodukt ermöglicht.

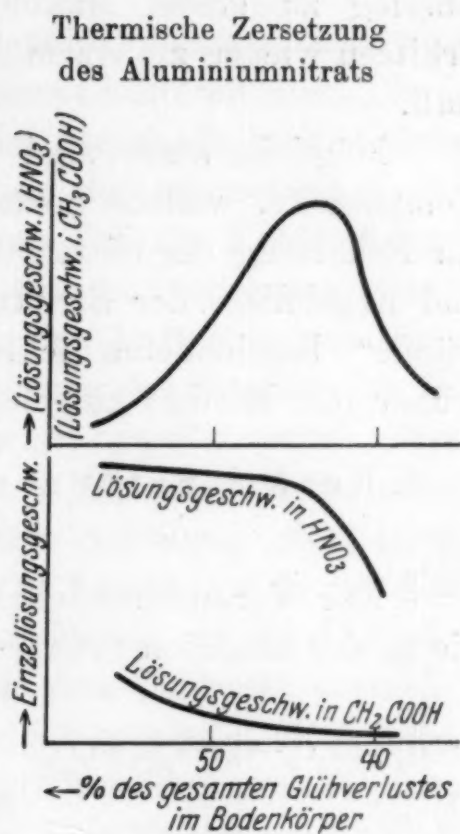


Fig. 7.

Werden (z. B. durch ein höheres Erhitzen) die Gitterbaufehler der aus verschiedenen Ausgangsstoffen hergestellten Aluminiumoxyde ausgeheilt, so werden auch die eben gekennzeichneten Unterschiede verschwinden. So läßt es sich auch verstehen, daß die Erscheinungen des Gedächtnisses der Materie bei fortschreitender Zersetzung zunächst dauernd anwachsen (vgl. den Anstieg zu einem Maximum in Fig. 7), daß aber ein weiteres Erhitzen wieder zu einem Abklingen dieser Erscheinungen führen muß.

Möglicherweise sind letzte kleine Mengen der flüchtigen Komponente, welche homogen in der festen Phase verteilt sind, zur Erhaltung der Gitterbaufehler notwendig. Über die Methoden und Ergebnisse der Strukturbestimmung solcher als „aktive Zustände“ bezeichneten fehlerhaften Kristallaggregate ist schon früher (66. Mittlg.) eingehend berichtet worden.

6. Reaktionstypus: $AB \text{ fest} + C \text{ fest} \rightarrow AC \text{ fest} + B \text{ gasförmig}$.

Zur Veranschaulichung dieses Reaktionstyps benützen wir die an der Reaktion $SrCO_3 + Fe_2O_3 \rightarrow SrFe_2O_4 + CO_2$ ausgeführten Beobachtungen (78. Mittlg.).

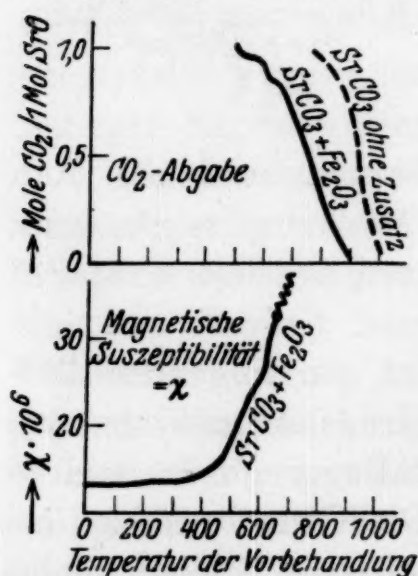
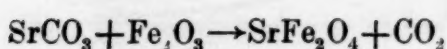


Fig. 8.

In ähnlicher Weise und in der gleichen Darstellung, wie dies bei den in der Fig. 2 aufgenommenen Versuchen der Fall ist, wurden verschiedene Anteile eines stöchiometrischen Gemisches von Strontiumcarbonat und Eisenoxyd (1 $SrCO_3$:1 Fe_2O_3) auf verschieden hohe Temperaturen während gleich langen Zeiten erhitzt. In der Fig. 8 ist auf der Abszissenachse die Temperatur der Vorbehandlung und im oberen Teil dieser Figur auf der Ordinatenachse die Anzahl Mole CO_2 /pro 1 Mol SrO im Bodenkörper nach dieser Behandlung aufgetragen. Für Vergleichszwecke sind

in dem gleichen Feld die gleichen Angaben für den Fall (gestrichelt) eingezeichnet, daß das Strontiumcarbonat für sich, also ohne jeden Zusatz, die gleiche Vorbehandlung erfährt. In dem unteren Teil der Fig. 8 ist die an jedem Präparat gemessene magnetische Suszeptibilität gezeichnet; bei einer Vorbehandlung

bis etwa 660° ist der Bodenkörper paramagnetisch, oberhalb dieser Temperatur (in der Fig. 8 durch eine Wellenlinie gekennzeichnet) ferromagnetisch.

Man entnimmt der Figur, daß die Temperatur, bei welcher das Strontiumcarbonat (und, noch in viel erhöhterem Maße das Bariumcarbonat) in Strontiumoxyd und Kohlendioxyd zerfällt, durch die Gegenwart von Eisenoxyd sehr stark herabgesetzt wird. Gleichzeitig mit dem Beginn der Kohlendioxydabgabe setzt auch ein paramagnetischer Anstieg der Suszeptibilitäten ein. Die jeweils abgegebene Kohlendioxydmenge ist innerhalb weiter Grenzen proportional dem jeweiligen Anstieg der magnetischen Suszeptibilität; es ist möglich, den größeren Teil des Kohlendioxyds auf diese Weise aus dem Bodenkörper zu entfernen, bevor schließlich diese Gesetzmäßigkeit durch das Auftreten von Ferromagnetismus, welches mit größter Schärfe den Beginn der Bildung von kristallisiertem SrFe_2O_4 anzeigt, gestört wird. Diese Beobachtungen führen zu der auch schon in Abschnitt 2, Periode *d*) für ein reines Oxydgemisch gemachten Annahme, daß innerhalb des paramagnetischen Anstieges das Eisenoxyd in das Carbonat hineindiffundiert und dort in dem Maße, als die Diffusion vorwärtsschreitet, das Kohlendioxyd aus dem Carbonat austreibt. In einer geeigneten Versuchsanordnung ist es also z. B. bei dem CaCO_3 möglich, mittels des Fe_2O_3 den größten Teil des CO_2 auszutreiben, ohne daß die Bildung eines kristallisierten CaFe_2O_4 eintritt (81. Mittlg.)

7. Reaktionstypus: $A \text{ fest} + B \text{ fest} \rightarrow A \text{ fest} + B \text{ fest}$.

Hier wird die Wechselwirkung zweier fester Stoffe betrachtet, bei welcher im Sinn der klassischen Chemie gar nichts geschieht (daher auch die Identität der beiden Seiten der obigen Reaktionsgleichung) und die dennoch in einer Reihe aufeinanderfolgender Vorgänge bestehen kann, welche den in Abschnitt 2 beschriebenen wesensgleich sind; der Unterschied liegt nur darin, daß bei dem hier betrachteten Typus die beiden letzten Lebensperioden, nämlich die der Bildung kristallisierter Aggregate der Additionsverbindung und somit auch die der Ausheilung der Kristallbaufehler derselben, ausbleiben.

Ein eingehend untersuchtes Beispiel dieser Art sind die Wechselwirkungen zwischen Berylliumoxyd und Eisenoxyd (69. Mittlg.). Bemerkenswert ist bei einer solchen Mischung der Umstand, daß ein bei Zimmertemperatur hergestelltes und allmählich auf 1000°

erhitztes Gemenge im Verlaufe dieser Behandlung vorübergehend solche Veränderungen der Eigenschaften zeigt, wie sie nur mit gleichzeitigen grundlegenden Umgestaltungen vorstellbar sind. Von etwa 550° an steigen die magnetischen Suszeptibilitäten zuerst langsam, später sehr rasch an; die Präparate nehmen leuchtend rote Farben an und die Substanz hat die Tendenz, kompakter zu werden. Die Röntgenogramme zeigen zwar nur geringfügige Veränderungen an, die Überprüfung ihrer Realität durch exakte Methoden wäre aber dankenswert. Es liegt demnach hier eine deutliche gegenseitige Einwirkung der beiden Metalloxyde aufeinander vor. Nach unseren bisherigen Erfahrungen wird man auch die optimale katalytische Wirksamkeit etwa in den Gebieten optimaler magnetischer Suszeptibilität suchen müssen. Diese Erscheinungen, wie sie ansonsten als Vorstufen einer chemischen Vereinigung bekannt sind, führen aber hier nicht zu der Bildung von Berylliumferrit; es ist in keinem Zeitpunkt und bei keiner Temperatur auch nur andeutungsweise eine Bildung von kristallisiertem Berylliumferrit festgestellt worden, eine solche Verbindung ist überhaupt nicht bekannt.

Ein System von dem hier betrachteten Typus stellt auch ein fester Katalysator dar, welcher auf einem „Träger“ ruht. Bekanntlich kann das ansonsten inerte Trägermaterial von entscheidendem Einfluß auf die spezifischen katalytischen Eigenschaften der getragenen Substanz sein. Als Erklärung hierfür genügt fraglos die Annahme spezifisch gekennzeichnete Kraftfelder an den Berührungspunkten zwischen dem Katalysator und dem Träger. Aus den vorliegenden Erfahrungen (vgl. a. Abschnitt 2) geht jedoch hervor, daß es zumindest nicht immer angängig ist, den Ort der katalytischen Wirksamkeit nur denjenigen Stellen zuzuschreiben, wo sich die beiden festen Stoffe berühren. Aus den meisten unserer Untersuchungen folgt vielmehr eindeutig, daß diese Art der Berührung für die katalytische Wirksamkeit recht belanglos ist und daß z. B. bei einem allmählichen Erhitzen das erste Ansteigen der katalytischen Wirksamkeit ebenso wie dasjenige der Hygroskopizität durch die Zustände bewirkt wird, welche durch eine Wanderung der Oberflächenmoleküle herbeigeführt werden. Diese Wanderung wird nicht nur auf den Kristallen der gleichartigen Komponente, sondern auch auf der Oberfläche der anderen Komponente erfolgen, so daß diese Bewegung schließlich zu einer molekularen einseitigen oder gegenseitigen Umhüllung führt. Die spezifisch wirkenden Katalysatorträger dürften demnach meist

solche Komponenten des Systems sein, welche in dieser Weise umhüllt werden oder umhüllen. Selbstverständlich sind die auf den Oberflächen der anderen Komponente in dieser Weise fein verteilten Moleküle in bezug auf alle Eigenschaften und demnach auch auf die Art der katalytischen Wirksamkeit verschieden von den Molekülen, welche sich auf der Oberfläche der gleichen Komponente befinden. So könnte auch der von G. M. SCHWAB bei den Mischkatalysatoren als synergetische katalytische Verstärkung bezeichnete Effekt unter Umständen auf diesen Erscheinungen beruhen.

8. Reaktionstypus: $AB \text{ fest} + \text{Fremdgas} \rightarrow A \text{ fest} + B \text{ gasförmig} + \text{Fremdgas}$. — Einfachste Typen von katalysierten Reaktionen.

Dieser Reaktionstypus stellt den gleichen Vorgang dar, wie er im Abschnitt 4 behandelt wurde, nur daß er hier nicht im Vakuum, sondern in Gegenwart eines im klassischen Sinne an der Reaktion nicht beteiligten, also „inerten“ Gases („Fremdgases“) stattfindet. Da erfahrungsgemäß die Anwesenheit eines *jeden* Fremdgases den Ablauf der obigen Zerfallsreaktion in entscheidender Weise beeinflusst, so muß das Fremdgas als Katalysator der Zerfallsreaktion bezeichnet werden.

Zur Erläuterung wählen wir die Beobachtungen, welche während der Entwässerung eines festen Hydrogels gemacht wurden, also z. B. den Vorgang $ZrO_2 \cdot x H_2O + N_2 \rightarrow ZrO_2 + x \cdot H_2O + N_2$ (55. Mittlg.).

Es wurde ein Zirkonoxydhydrat unter stets konstanten Verhältnissen ($t = 150^\circ C$) entwässert, indem gleichzeitig irgend ein Fremdgas mit einer bei allen Versuchen konstanten Geschwindigkeit über den Bodenkörper geleitet wurde. In der Fig. 9 ist auf der Abszissenachse die seit dem Beginn der Entwässerung verstrichene Zeit, auf der Ordinatenachse die Anzahl Mole H_2O aufgetragen, welche der Bodenkörper auf je 1 Mol ZrO_2 in dem betreffenden Zeitpunkt noch hatte. Die eine Kurve (voll ausgezogen) bezieht sich auf die Ergebnisse, welche bei dem Überleiten von trockenem Stickstoff erhalten wurden, die beiden anderen (gestrichelten)

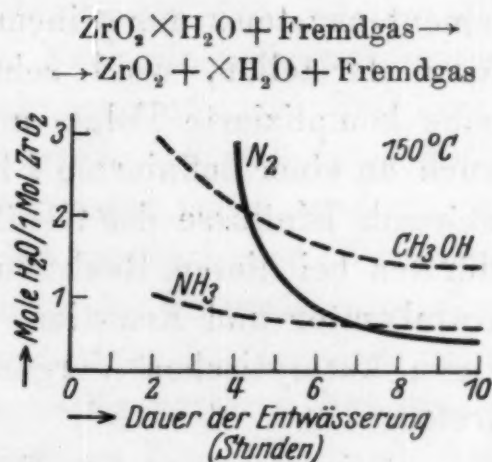


Fig. 9.

Kurven auf die während des Überleitens von Methanol bzw. Ammoniak erhaltenen Ergebnisse.

Auf Grund dieser und einer Anzahl ähnlicher Versuche ergibt sich das folgende Bild: Die Geschwindigkeit, mit welcher das Wasser aus dem Bodenkörper ausgetrieben wird, ist von dem gleichzeitig anwesenden Gas abhängig; man erhält für den Einfluß der Gase auf die Geschwindigkeit der Entfernung der *ersten* Wasseranteile die folgende, nach fallender Geschwindigkeit geordnete Reihung: Ammoniak und Methanol und dann in großem Abstand Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Der Einfluß der Anwesenheit eines Gases auf die Geschwindigkeit des Verdampfens oder Verflüchtigens eines Stoffes ist bereits auch in vielen anderen Fällen beobachtet worden; so z. B. ist geschmolzenes Silber in Gegenwart von Stickstoff oder Schwefelwasserstoffgas nicht nachweisbar flüchtig, hingegen merklich flüchtig bei Anwesenheit von Sauerstoff: die gleiche Erscheinung liegt bei dem pneumatolytischen Goldtransport mit Hilfe von Chlor vor; vielleicht ist auch die Erhöhung der Verflüchtigungsgeschwindigkeit, welche viele organische Substanzen in Gegenwart von Wasserdampf zeigen, hier einzuordnen.

Da solche Reaktionen, welche den Übergang eines Einkomponentensystems aus seinem kondensierten Zustand in die Dampfform darstellen, wohl sehr einfache Urreaktionen sind, welche ohne komplizierte Folge- und Nebenreaktionen verlaufen und die auch an einer definierten Flüssigkeitsoberfläche und überdies ohne störende Einflüsse der Gefäßwandungen vollzogen werden können, dürften bei diesen Reaktionstypen die Zusammenhänge zwischen Katalysator und Reaktion — im Gegensatz zu den meisten übrigen katalytischen Vorgängen — verhältnismäßig klar zutage treten.

Bei der Art der Versuche, wie sie in Fig. 9 dargestellt sind, kann keines der angewendeten Fremdgase mit dem Gel oder mit dem Wasserdampf eine chemische Verbindung in nachweisbarer Menge oder gar eine selbständige stabile Phase bilden. Trotzdem wird man sich nicht scheuen, zu behaupten, daß auch hier das Ammoniakgas oder der Methanoldampf zu dem Wasserdampf eine größere Affinität hat, als etwa Stickstoff oder Wasserstoff, und daß diese zu einer stabilen chemischen Verbindung nicht ausreichende, aber dennoch vorhandene Affinität die Wassermoleküle aus den kondensierten Phasen in die Gasphase zieht („aktiviert“, Prinzip der Saugwirkung durch chemische Affinität“)

und so deren Verdampfungsgeschwindigkeit beschleunigt. Allgemein wird man wohl behaupten dürfen, daß das Gas mit der größeren Affinität zu der verdampfenden Komponente in komplikationsfreien Fällen auch der bessere positive Katalysator des Verdampfungsvorganges sein muß. Allgemein kann man den Katalysator als einen Stoff bezeichnen, welcher die Reaktionsteilnehmer zu der Reaktion anregt, ohne sie hierin zu befriedigen („Prinzip der raffinierten Frau“), denn ohne Anregung keine katalytische oder auch sonstige Wirkung; und mit Befriedigung auch wieder kein Katalysator, sondern bereits Reaktionsteilnehmer. Der Katalysator muß an dem Zustandekommen einer Reaktion interessiert sein, indem er sich gerne mit einer der entstehenden Komponenten vereinigen möchte und daher an dem Verlauf der Reaktion mitarbeitet, dann aber, sobald diese bewerkstelligt ist, leer ausgeht („Prinzip des betrogenen Betrügers“). Nach den Versuchen von SCHWAB und Mitarbeitern¹⁰ katalysiert BeO den Zerfall des Stickoxyduls fast gar nicht, wohingegen MgO eine deutliche katalytische Wirkung zeigt, wohl weil es bereits an dem bei dem Zerfall entstehenden Sauerstoff ein Interesse hat, etwa in der Absicht, ein MgO_2 zu bilden, zu dessen tatsächlicher Bildung aber die Affinität nicht ausreicht. Größer ist diese Affinität bei CaO , das auch tatsächlich in bezug auf den N_2O -Zerfall ein besserer Katalysator als MgO ist. Noch einen Schritt weiter geht in dieser Beziehung das SrO . Geht man nun zum BaO über, so wird die Affinität zu Sauerstoff so groß, daß sich tatsächlich BaO_2 bildet; BaO ist somit kein Katalysator mehr, sondern ein Reaktionsteilnehmer; die Steigerung der katalytischen Wirksamkeit ist überschossen („Trop!“, „Prinzip des Hasardspieles Einundzwanzig“, bei welchen es um so günstiger ist, je näher man an 21 herankommt und wo man aber völlig verloren hat, wenn man nur mit einer einzigen Einheit darüber hinaus kommt). Am günstigsten scheint der Katalysator dann zu sein, wenn die Gesamtheit seines Zustandes bezüglich ihrer Affinität eben noch nicht zu einer Reaktion mit dem Substrat ausreicht, hingegen alle Aktivierungen, wie sie auf alle Fälle in den Kanten- und Eckmolekülen vorliegen, bereits hohe positive Affinitätswerte aufweisen. Natürlich sind für die Güte des Katalysators auch noch andere Umstände maßgebend, so z. B. seine Fähigkeit, eine ausreichende Menge der zu katalysierenden Ausgangsstoffe an seiner

¹⁰ G. M. SCHWAB, R. STAEGE R. H. H. V. BAUMBACH, Z. physik. Chem. (B) 21 (1933) 65.

Oberfläche festzuhalten, sie in einer bestimmten Weise gegenseitig zu orientieren usw.

Zumindest für die Reaktionen, deren Verlauf unter irgend einer Bedingung realisiert werden kann, ist es möglich, aus den zugehörigen thermochemischen und thermischen Daten auch die Größe der negativen Affinität für solche äußere Verhältnisse zu berechnen, unter denen die Reaktion nicht mehr freiwillig verläuft. So ist es also prinzipiell denkbar, zu bestimmen, wie groß in einem bestimmten Fall die Affinität ist, welche dem Katalysator noch fehlt, um mit irgend einem Bestandteil des zu katalysierenden Substrates eine chemische Vereinigung oder Umsetzung einzugehen. So könnte man in günstig liegenden Fällen die Beziehung zwischen dieser fehlenden Affinität und den die katalytische Wirksamkeit kennzeichnenden Größen (z. B. die Aktivierungswärme) prüfen. Diese einfache Fragestellung wird dadurch sehr kompliziert, daß man hier zum Vergleich die Affinitätswerte der eigentlich katalysierenden aktiven Zentren heranziehen müßte, was schon im Hinblick auf unsere nahezu völlige Unkenntnis der Oberflächen(und analog Kanten-)spannung der festen Körper nicht möglich ist. Immerhin mag die folgende Gegenüberstellung der vorhin genannten katalytischen Ergebnisse von SCHWAB mit einigen thermochemischen und thermodynamischen Daten lehrreich sein:

	q_s	Δq_s	Q	ΔQ	F	ΔF
BeO	50
	.	13
MgO	37.0
	.	2.2
CaO	34.8	.	5.430	.	(3.904)	.
	.	2.8	.	7.64	.	4.44
SrO	32.0	.	13.07	.	(9.34)	.
	.	.	.	5.29	.	3.9
BaO = Reaktionspartner unter Bildung von BaO ₂			18.36	.	13.2	.

Die obigen Zahlen sind Energiegrößen, ausgedrückt in Kcal. Es bedeutet q_s = scheinbare Aktivierungswärme des Stickoxydul-

zerfalles, wenn der in der ersten Kolonne genannte Stoff anwesend ist; ferner ist Q = Bildungswärme des Peroxyds, definiert durch die Gleichung $\text{MeO fest} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \text{ gasförmig} \rightarrow \text{MeO}_2 \text{ fest} + Q_{\text{keat}}$; es bedeutet ferner F = die freie Energie des gleichen Vorganges, wobei die geklammerten Zahlen geschätzte Werte darstellen. Die Werte ΔX geben die Veränderung der Werte für X bei zwei aufeinanderfolgenden Gliedern der Reihe an. Man sieht, daß die größere Beschleunigung, die das SrO gegenüber dem CaO als Katalysator des Stickoxydulzerfalles hat, einem Abfall von 2·8 in den Aktivierungswärmen entspricht und daß größenordnungsmäßig gleich, nämlich 4·4, die Affinität ist, welche SrO gegenüber Sauerstoff mehr hat als das CaO .

9. Der Weichenstellereffekt.

Die im vorigen Abschnitt vorgenommene, die Verdampfungs- und Sublimationsvorgänge innerhalb von Einkomponentensystemen betreffende Darlegung gilt für den *gesamten* Verlauf des Vorganges in unveränderter Weise. Anders ist es bei den Zweikomponentensystemen, bei welchen die flüchtige Komponente aus dem Bodenkörper in die Gasphase dissoziiert und die feste Komponente im ungebundenen Zustand im Bodenkörper zurückläßt. Der entwässerte Bodenkörper entsteht zunächst amorph (wie in dem in Fig. 9 herangezogenen Beispiel) oder ist jedenfalls von seinem stabilen Endzustand im Zeitpunkt der eben erfolgten Wasserabspaltung noch recht weit entfernt. Der stabile Endzustand, in welchen die Entwässerungsprodukte übergehen, ist das wasserfreie, kristallisierte Metalloxyd. Je langsamer dieser Kristallisationsprozeß vor sich geht, desto längere Zeit wird der Bodenkörper die Fähigkeit behalten, das Wasser fester zu binden. Der Übergang aus dem instabilen, amorphen in den stabilen, kristallisierten Zustand wird verlangsamt, wenn der Bodenkörper mit Gasen in Berührung steht, welche von den instabilen Formen des Bodenkörpers sorbiert werden. Das ist eine Übertragung des W. BILTZschen „Prinzips der Stabilisierung durch energieliefernde Zusatzreaktionen“ auf die Adsorptionsvorgänge (vgl. 50. Mittlg.). Dieselben Gase, welche durch eine relativ höhere Affinität zu Wasserdampf ausgezeichnet sind — das ist in dem in Fig. 9 besprochenen Beispiel Ammoniak und Methanol —, sind hier auch diejenigen, welche im Gegensatz zu Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff von den amorphen Metalloxyden gut sorbiert werden. Ammoniak und in noch höherem Maße Methanol stabilisieren

die dem amorphen Zustand nahestehenden Zustände und ermöglichen dadurch dem Bodenkörper, das Wasser fester und somit auch längere Zeit zu halten. Während also die Anwesenheit dieser beiden Gase die Verdampfungsgeschwindigkeit der *ersten* Wasseranteile (welche in einer lockeren und dem freien ungebundenen Wasser ähnlichen Form vorliegen) vergleichsweise *erhöht*, wird durch sie als Folge einer Alterungsverzögerung die Verdampfungsgeschwindigkeit der *letzten* Wasseranteile (deren festere Bindung durch den Bodenkörper mit wenig geordnetem Kristallgitter bedingt ist) relativ verlangsamt.

Mit diesen Erscheinungen stehen in engem, kausalem Zusammenhang Beobachtungen, für welche die folgenden Beispiele genannt werden mögen:

Die katalytische Wirksamkeit eines in Methanoldampfstrom durch thermische Zersetzung von basischem Zinkcarbonat hergestellten Zinkoxyds ist gegenüber dem Methanolzerfall erheblich größer als die eines in gleicher Weise, jedoch an der Luft hergestellten Zinkoxyds (61. Mittlg.). Auch die Richtung des Zerfalls wird von den bei der Entstehung des Katalysators anwesenden Gasen in entscheidender Weise beeinflusst, wie dies insbesondere bei dem aus Kupfercarbonat gewonnenen Kupferoxyd gezeigt wurde (74. Mittlg.). Allgemein kann man sagen, daß dasjenige Substrat (Gas), welches bei der Entstehung des Katalysators anwesend ist, auch seine katalytische Wirksamkeit gegenüber dem gleichen Substrat begünstigt. Da also das anwesende Gas den Katalysator für eine bestimmte Reaktionsart und Reaktionsrichtung geeignet macht und so gewissermaßen die „Weiche auf einen bestimmten Reaktionsablauf einstellt“, wollen wir diese Erscheinung als „Weichenstellereffekt“ bezeichnen.

Seine derzeit zweckmäßigste Deutung ergibt sich aus dem zu Beginn dieses Abschnittes Gesagten: Die Reaktionen innerhalb der festen Phase (Bildung und Zerfall chemischer Verbindungen, Alterungen, Sinterungen u. ä.) verlaufen in Gegenwart von Methanoldampf (allgemein in Gegenwart sorbierender Gase) langsamer als in Gegenwart inerter Gase oder im Vakuum (vgl. a. Abschnitt 10). Dies beruht darauf, daß die Sorption des Methanols bzw. dessen Zersetzungsprodukte seitens der aktiven Zwischenformen die Lebensdauer der aktiven Zustände erhöht. Es ist auch recht wohl denkbar, daß ein solches sorbierbares Gas innerhalb der Reihe der Alterungszustände einen bestimmten, ihm besonders angepaßten Zustand für die Verlängerung der Lebensdauer

bevorzugt und damit die Selektivität des Katalysators gegenüber einer bestimmten Reaktionsrichtung steigert.

10. Reaktionstypus: $A \text{ fest} + B \text{ fest} + \text{Fremd- gas} \rightarrow AB \text{ fest} + \text{Fremdgas}$.

Auf Grund der Ergebnisse der beiden vorangehenden Abschnitte ist zu erwarten, daß die Anwesenheit eines Fremdgases auch auf den Verlauf von Reaktionen von dem in Abschnitt 2

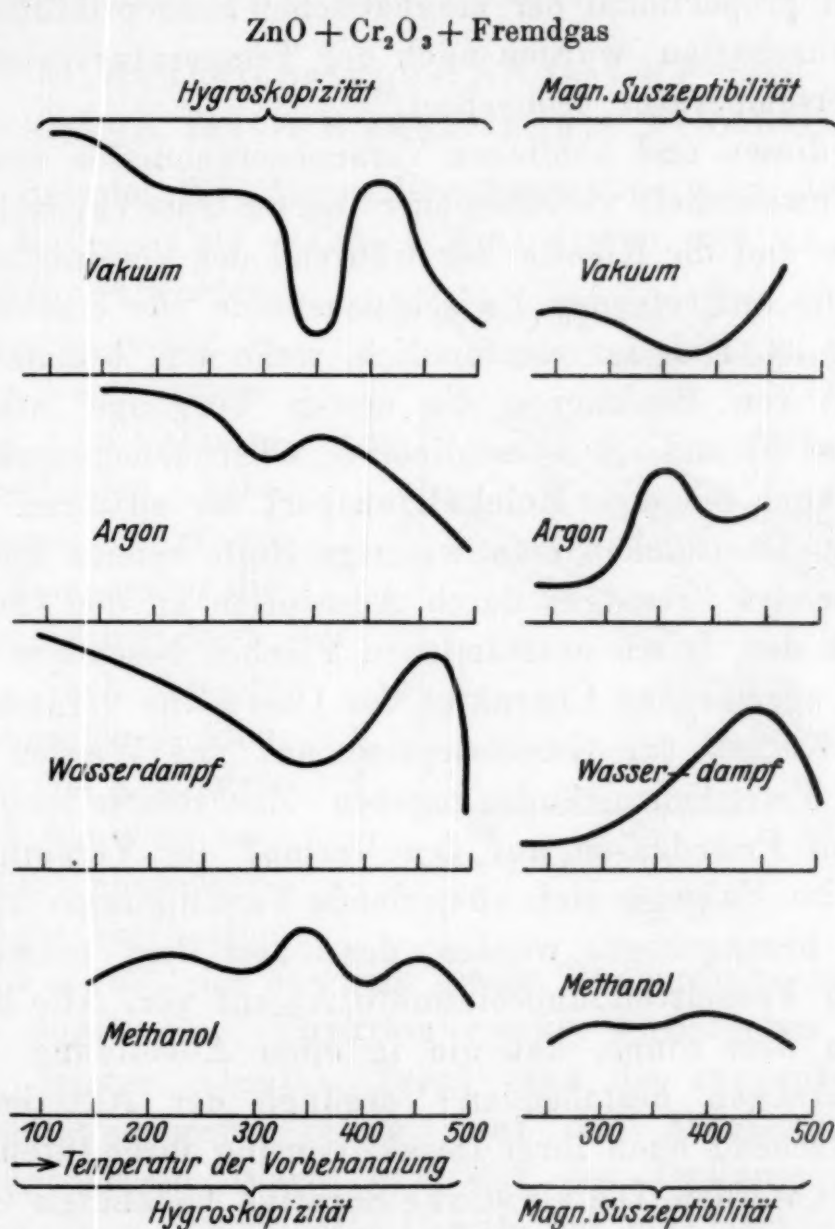


Fig. 10.

besprochenen Typus von entscheidendem Einfluß sein kann. Dies ist auch tatsächlich schon sehr bald experimentell nachgewiesen worden (50. Mittlg., Fig. 2).

In der Fig. 10 sind analoge Versuche (92. Mittlg.) und eine ähnliche Darstellung derselben gegeben, wie dies bei der Fig. 2 der Fall war. Verschiedene Anteile eines stöchiometrischen Gemisches

von Zinkoxyd und Chromoxyd wurden auf verschieden hohe Temperaturen (Abszissenachse) erhitzt. Bei den einzelnen Versuchsreihen erfolgte die Erhitzung in Gegenwart verschiedener Gase. Das oberste Feld bezieht sich auf die im Vakuum ausgeführten Versuche, das Feld darunter auf die in Argon, das Feld darunter auf die in Wasserdampf und das unterste Feld auf die in Methanoldampf ausgeführten Vorerhitzungen. Die Ordinatenlänge im linken Teil der Figur ist proportional der Hygroskopizität, der rechte Teil proportional der magnetischen Suszeptibilität geteilt; beide Eigenschaften wurden nach der Temperaturvorbehandlung bei Zimmertemperatur beobachtet.

Aus diesen und ähnlichen Versuchsergebnissen ersieht man, daß die Anwesenheit verschiedener inerter Gase (Fremdgase) auf das Wesen und die Kinetik der während der Vereinigung zweier fester Stoffe auftretenden Zwischenzustände von einschneidender Bedeutung ist. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß bei dieser Art von Reaktionen die ersten Vorgänge [Abschnitt 2, Perioden *a)* *b)* und *c)*] ausschließlich Oberflächenvorgänge sind und daß auch bei dem Molekültransport der späteren Vorgänge die inneren Oberflächen eine wichtige Rolle spielen können. Da ein anwesendes Fremdgas durch Adsorption an den Oberflächen, welche an den frisch entstandenen Flächen besonders groß sein wird, den spezifischen Charakter der Oberfläche verändert, so ist auch der Einfluß der Gasadsorption auf das Werden und Vergehen der Zwischenzustände gegeben. Zur Beurteilung des Einflusses von Fremdgasen auf den Verlauf der Vereinigung muß stets der im Vakuum sich abspielende Vereinigungsvorgang zum Vergleich herangezogen werden, denn hier liegt tatsächlich der von einem Fremdstoff unbeeinflusste Ablauf vor. Alle Fremdgase wirken in dem Sinne, daß die in einer Ausbildung von Oberflächenüberzügen bestehenden Vorgänge der Aktivierung und dementsprechend auch ihrer Desaktivierung ihrer Intensität nach vermindert werden. Die als starke Sorptiva bekannten Gase (z. B. NH_3) führen wohl infolge der durch eine Sorption veranlaßten Stabilisierung des jeweiligen Zustandes eine Verlangsamung der auf Oberflächenvorgängen beruhenden Zwischenvorgänge herbei. Den entgegengesetzten Effekt zeigt das Argon, was vielleicht als positive Katalyse durch Energieübertragung gedeutet werden kann. Da das Fremdgas die Vorgänge in der festen Phase lenkt und ihrer Geschwindigkeit nach verändert, so muß es als Katalysator bezeichnet werden. Von besonderem Interesse sind nun

die Fälle, wo auch gleichzeitig der feste Bodenkörper katalysierend auf gewisse Vorgänge in der Gasphase wirkt. Über die Beziehungen zwischen dem katalysierenden und katalysierbaren Verhalten eines aus zwei Komponenten bestehenden Bodenkörpers läßt sich als Orientierungsregel Folgendes aussagen: Je größer innerhalb ein und desselben Systems die katalytische Wirksamkeit des festen Körpers (Mischkatalysators) ist, desto mehr wird der Reaktionsablauf innerhalb des Mischkatalysators verzögert (vgl. a. Abschnitt 9 „Weichenstellereffekt“).

11. Reaktionstypus: AB fest + Fremdstoff (fest) \rightarrow A fest + B gasförmig + Fremdstoff (fest).

Als Beispiel für diesen Reaktionstypus möge der Vorgang $\text{CaCO}_3 + \text{MgO} \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 + \text{MgO}$ dienen und an Hand der Fig. 11 erläutert werden.

Es wurde sehr reiner, in definierter Weise zerkleinerter Calcit im Vakuum auf verschiedenen hohen Temperaturen erhitzt und bei jeder Temperatur die Zerfallgeschwindigkeit bestimmt. Nach den bis jetzt unveröffentlichten Versuchen von A. ZÖRNER ließen sich die etwa unterhalb 725° ausgeführten Versuche durch eine

Funktion $c = kn^{2/3}$, die oberhalb dieser Temperatur ausgeführten Versuche durch eine Funktion $c = kn$ wiedergeben (vgl. Abschnitt 4, letzter Absatz). Trägt man die reziproken Werte der Versuchstemperatur (absol.) auf der Abszissenachse, die jeweils zugehörigen Werte $\ln k$ auf der Ordinatenachse auf, so kommen die so abgebildeten Punkte auf eine Gerade zu liegen, so daß also die Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Zerfallgeschwindigkeit durch die ARRHENIUSsche Gleichung möglich ist; auf dieser Grundlage ergibt sich in unserem Fall die Aktivierungswärme des reinen Zerfallvorganges mit $q = 55.800$ cal. Es wurden ferner die gleichen Versuche mit dem gleichen Calcit durchgeführt, dem bestimmte Mengen Magnesiumoxyd (z. B. 0,5 Mole MgO pro 1 Mol CaCO_3) ohne Verreibung gut zuge-

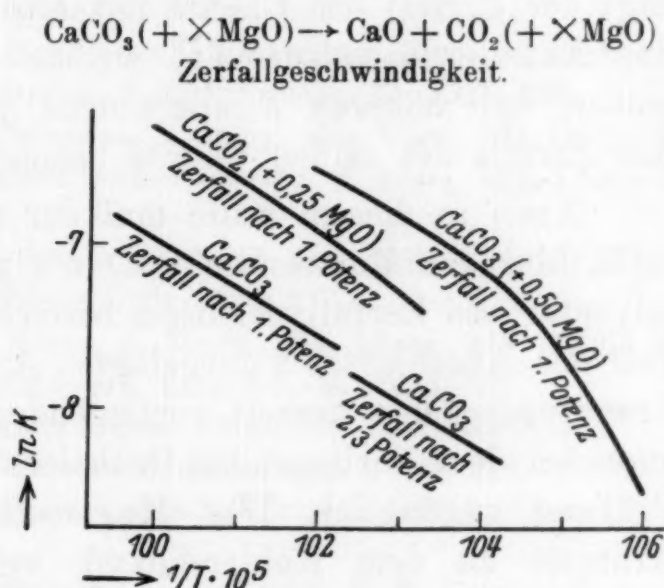


Fig. 11.

mischt wurden. Alle unter Zumischung eines inerten Stoffes beobachteten Zerfallvorgänge lassen sich sonderbarerweise in dem ganzen Temperaturbereich durch die Funktion $c = kn$ darstellen. Diese im Diagramm der Fig. 11 dargestellten Versuchsergebnisse kommen nicht mehr auf eine Gerade, sondern auf eine konvex gekrümmte Kurve zu liegen, welche allenfalls bei den höheren Temperaturen (also im *linken* Teil des Diagrammes) in eine Gerade übergeht. Dieses Verhalten ist kaum verwunderlich, da doch die Wechselwirkungen zwischen zwei festen Stoffen, auch wenn sie im klassischen Sinne nicht miteinander reagieren, sehr verschiedener Art sein können. So darf angenommen werden, daß eine molekulare Umhüllung den umhüllten Stoff eher stabilisiert, hingegen eine in sein Inneres erfolgende Diffusion eines Fremdbestandteiles ihn aktiviert (vgl. Abschnitt 2, Fig. 3). So zeigt der Zerfall des Calcits mit einer Zumischung von 0.5 MgO eine Aktivierungswärme an, welche bei niederen Temperaturen größer, bei höheren Temperaturen jedoch geringer ist, als bei dem Zerfall des reinen Calcits beobachtet wurde.

Auch in diesem Falle muß der zugesetzte Fremdbestandteil (z. B. hier das Magnesiumoxyd) als positiver oder negativer Katalysator des Zerfallvorganges bezeichnet werden. Die im zweiten Teil des Abschnittes 8 dargelegten Anschauungen sind durch eine Erweiterung des derzeit vorliegenden experimentellen Materials auch bei dem vorliegenden Reaktionstypus einer experimentellen Prüfung zugänglich. Das Magnesiumoxyd hat eine bestimmte Affinität zu dem Kohlendioxyd, vermöge welcher es hilft, aus dem Calciumcarbonat das Kohlendioxyd herauszuziehen, ohne daß aber diese Affinität unter den gegebenen Verhältnissen ausreicht, das frei gewordene Kohlendioxyd an das Magnesiumoxyd zu binden.

Alle in der vorliegenden Mitteilung enthaltenen Darlegungen waren von dem Gedanken geleitet, eine Übersicht, Ordnung und Systematik der Zwischenzustände zu geben, welche bei den verschiedenen Reaktionstypen, bei denen eine Umwandlung fester Stoffe erfolgt, auftreten können. Es zeigt sich jedoch deutlich, daß diese der präparativen anorganischen Chemie angehörende Fragestellung auch direkte Brücken zu den Problemen der Statik (36. und 45. Mittlg.) und Kinetik dieser Reaktionen sowie allgemein zu den Problemen der heterogenen Katalyse schlägt.

Verzeichnis der in dem vorliegenden Bericht zitierten Mitteilungen der Abhandlungsreihe „Aktive Oxyde“.

- * 36. Mittlg.: G. F. HÜTTIG u. H. MÖLDNER, Z. anorg. allg. Chem. **196** (1931) 177.
* 45. " G. F. HÜTTIG, Z. Elektrochem. **37** (1931) 631.
* 50. " G. F. HÜTTIG, H. RADLER u. H. KITTEL, Z. Elektrochem. **38** (1932) 442. — Naturwiss. **20** (1932) 639.
51. " G. F. HÜTTIG u. B. KLAPHOLZ, Z. anorg. allg. Chem. **207** (1932) 225.
52. " G. F. HÜTTIG u. TH. MEYER, Z. anorg. allg. Chem. **207** (1932) 233.
53. " G. F. HÜTTIG u. K. TOISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **207** (1932) 1.
54. " G. F. HÜTTIG, A. MELLER u. E. LEHMANN, Z. physik. Chem. (B) **19** (1932) 1.
55. " G. F. HÜTTIG u. K. STRIAL, Z. anorg. allg. Chem. **209** (1932) 249.
56. " G. F. HÜTTIG u. A. MELLER, Chim. et Ind. Sonderheft des 12. Congrès de la Société de Chimie à Prague 1932.
57. " G. F. HÜTTIG u. E. LEHMANN, Z. physik. Chem. (B) **19** (1932) 420.
58. " G. F. HÜTTIG u. J. BRÜLL, Ber. dtsh. chem. Ges. **65** (1932) 1795.
* 59. " H. KITTEL u. G. F. HÜTTIG, Z. anorg. allg. Chem. **210** (1933) 26.
60. " G. F. HÜTTIG u. E. HERRMANN, Kolloid-Z. **67** (1933) 151.
61. " O. KOSTELITZ u. G. F. HÜTTIG, Z. Elektrochem. **39** (1933) 362.
62. " G. F. HÜTTIG u. K. STRIAL, Z. Elektrochem. **39** (1933) 368.
63. " G. F. HÜTTIG u. H. MÖLDNER, Z. anorg. allg. Chem. **211** (1933) 368.
* 64. " H. KITTEL, G. F. HÜTTIG u. Z. HERRMANN, Z. anorg. allg. Chem. **212** (1933) 209.
65. " A. MELLER u. G. F. HÜTTIG, Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 382.
66. " G. F. HÜTTIG, Kolloid-Beih. **39** (1934) 277.
67. " G. F. HÜTTIG u. F. KÖLBL, Z. anorg. allg. Chem. **214** (1933) 289.
68. " G. F. HÜTTIG u. H. SCHMEISER, Kolloid-Z. **65** (1933) 77.
* 69. " G. F. HÜTTIG u. H. KITTEL, Gazz. chim. Ital. **63** (1933) 833.
70. " A. ZÖRNER u. G. F. HÜTTIG, Z. anorg. allg. Chem. **216** (1933) 145.
71. " ST. ŠKRAMOVSKÝ, R. FORSTER u. G. F. HÜTTIG, Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 1.
* 72. " E. ROSENKRANZ, B. STEINER, H. KITTEL u. G. F. HÜTTIG, Z. anorg. allg. Chem. **217** (1934) 22.
* 73. " H. KITTEL u. G. F. HÜTTIG, Z. anorg. allg. Chem. **217** (1934) 193.
* 74. " O. KOSTELITZ u. G. F. HÜTTIG, Kolloid-Z. **67** (1934) 265.
* 75. " G. F. HÜTTIG, D. ZINKER u. H. KITTEL, Z. Elektrochem. **40** (1934) 306.
76. " G. F. HÜTTIG u. W. NESTLER, Ber. dtsh. chem. Ges. **67** (1934) 1378.
77. " B. STEINER u. G. F. HÜTTIG, Kolloid-Z. **68** (1934) 253.
* 78. " H. KITTEL u. G. F. HÜTTIG, Z. anorg. allg. Chem. **219** (1934) 256.
79. " G. F. HÜTTIG u. O. STEFFEL, Kolloid-Z. **68** (1934) 178.
* 80. " G. F. HÜTTIG, H. NOVÁK-SCHREIBER u. H. KITTEL, Z. physik. Chem. (A) **171** (1934) 83.
* 81. " G. F. HÜTTIG, J. FUNKE u. H. KITTEL, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 2470.
* 82. " H. KITTEL, Z. anorg. allg. Chem. **221** (1934) 119.
* 83. " O. KOSTELITZ, Kolloid-Beih. **41** (1934) 58.
* 84. " H. KITTEL, Z. anorg. allg. Chem. **222** (1935) 1.
* 85. " TH. MEYER, G. F. HÜTTIG, O. HNEVROVSKY u. H. KITTEL, Z. Elektrochem. **41** (1935) 429.

86. Mittlg.: G. F. HÜTTIG, Uspechi chemii, Moskau 4 (1935) 395.
- * 87. " G. F. HÜTTIG, G. SIEBER u. H. KITTEL, Acta physicochimica URSS 2 (1935) 129.
88. " G. F. HÜTTIG, Priroda, Leningrad 5 (1935) 9.
- * 89. " G. F. HÜTTIG, H. E. TSCHAKERT u. H. KITTEL, Z. anorg. allg. Chem. 223 (1935) 241.
- * 90. " J. HAMPEL, Z. anorg. allg. Chem. 223 (1935) 297.
- * 91. " G. F. HÜTTIG, Z. Elektrochem. 41 (1935) 527.
- * 92. " G. F. HÜTTIG, TH. MEYER, H. KITTEL u. S. CASSIRER, Z. anorg. allg. Chem. 224 (1935) 225.
- * 93. " G. F. HÜTTIG, E. STROTZER, O. HNEVKOYSKY u. H. KITTEL, Z. anorg. allg. Chem. 226 (1936) 97.
- * 94. " J. HAMPEL, Z. Elektrochem. 42 (1936) 185.
- * 95. " G. F. HÜTTIG, S. CASSIRER und E. STROTZER, Z. Elektrochem. 42 (1936) 215.
- * 96. " G. F. HÜTTIG, M. EHRENBURG, H. KITTEL, Z. anorg. allg. Chem. Derzeit im Druck.
97. " E. ROSENKRANZ u. G. F. HÜTTIG, Z. anorg. allg. Chem. 226 (1936) 126.
- * 98. " J. HAMPEL, Z. anorg. allg. Chem. 226 (1936) 132.
- * 99. " G. F. HÜTTIG, E. ZEIDLER, O. HNEVKOVSKY u. E. STROTZER, Kolloid-Z. 75 (1936) 170.
- * 100. " G. F. HÜTTIG u. K. NEUMANN, Z. anorg. allg. Chem. Derzeit im Druck.
- * 101. " G. F. HÜTTIG, Z. angew. Ch. Derzeit im Druck.
- * 102. " G. F. HÜTTIG, Priroda, Leningrad. Derzeit im Druck.

Die natürlichen Cumarine und ihre Wirkung auf Fische

Von

E. SPÄTH

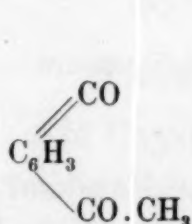
wirkl. Mitgl. d. Akad. d. Wissenschaften.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

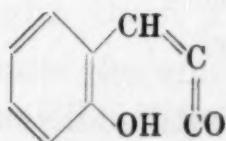
(Eingegangen am 28. 7. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 10. 1936)

Die natürlichen Cumarine bilden eine Gruppe von stickstofffreien Lactonen, die im Pflanzenreich in freier oder öfter auch in gebundener Form verbreitet vorkommen. Der häufigste Vertreter dieser Körperklasse in der Pflanze ist ihr Grundkörper, das Cumarin selbst. Es wurde 1820 von VOGEL¹ aus der Tonkabohne zuerst isoliert, doch gelang es zunächst nicht, Einblick in seine Struktur zu gewinnen. Die ersten Bearbeiter hielten es für Benzoessäure, später hieß es Tonkacampher. Die Tatsache, daß Cumarin durch die Kalischmelze in Salicylsäure und Essigsäure zerfällt, führte PERKIN 1868 zur Synthese des Cumarins aus Salicylaldehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid², die aber noch immer nicht Klarheit über den Aufbau der Cumarinmolekel brachte. Auch nach der Aufstellung der heute als richtig erkannten Formel³ durch STRECKER, FITTIG und TIEMANN wurden noch längere Zeit die älteren Formelbilder⁴ und einige neuere diskutiert.

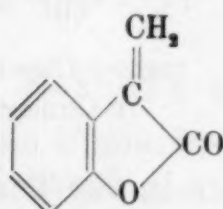
Cumarinformeln :



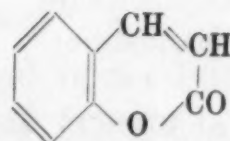
Perkin, 1868



Bäsecke, 1870



Salkowski, 1877



Strecker, 1867
Fittig, 1868
Tiemann, 1877

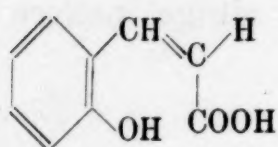
¹ H. A. VOGEL, Gilberts Ann. Phys. 64 (1820) 161.

² W. H. PERKIN, J. chem. Soc. London [2] 6 (1868) 53.

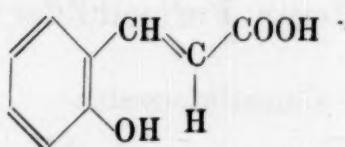
³ A. STRECKER, Lehrb. org. Chem. 5. Aufl. (1867) 745. — R. FITTIG, Z. Chem. [2] 4 (1868) 595. — F. TIEMANN u. H. HERZFELD, Ber. dtsch. chem. Ges. 10 (1877) 283.

⁴ H. BÄSECKE, Liebigs Ann. Chem. 154 (1870) 90. — E. SALKOWSKI, Jahresber. Chem. 30 (1877) 794.

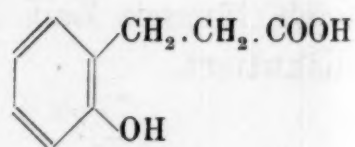
Viele Eigenschaften des Cumarins waren besonders auffällig: So vor allem die große Beständigkeit des δ -Lactonringes des Cumarins, der selbst bei längerem Kochen dieses Stoffes mit Wasser beständig blieb. Löst man Cumarin in wässriger Alkalilauge, so scheidet sich beim Ansäuern nicht etwa die Oxysäure aus, die dem gebildeten Alkalisalz entspricht, sondern es entsteht trotz der Anwesenheit von Wasser ihr inneres Anhydrid, das Cumarin. Dieses Verhalten wurde zunächst durch die Annahme zu erklären versucht, daß die Lactone von Phenolen beständiger wären als die von Alkoholen. Diese Vermutung wurde aber durch das Verhalten des Dihydrocumarins widerlegt, welches ebenso leicht aufspaltbar ist wie andere δ -Lactone und dessen Oxysäure isolierbar und beständig ist. Heute nehmen wir an, daß die durch den ungesättigten Charakter mitbedingten sterischen Verhältnisse den leichten Ringschluß der dem Cumarin entsprechenden Oxysäure zum Cumarin zurück verursachen. Dieser Vorstellung entsprechend haben wir zwei Hydrolysenprodukte des Cumarins: Die Cumarinsäure, welche die cis-o-Oxyzimtsäure vorstellt, die nicht frei darstellbar ist, da sie spontan in Cumarin übergeht, und die o-Cumarsäure, die trans-o-Oxyzimtsäure, die durch längere Alkalieinwirkung auf die erstere entsteht, bei Zimmertemperatur oder beim Erhitzen keine Tendenz zum Ringschluß zeigt und erst durch Behandeln mit kurzzeitigem Licht oder HBr in Cumarin übergeht.



cis-o-Oxyzimtsäure
(Cumarinsäure)



trans-o-Oxyzimtsäure
(o-Cumarsäure)



Melilotsäure

Cumarin kommt in der Tonkabohne, die zu den Papilionaten gehört, neben der Melilotsäure vor. Außer dieser historisch ersten Fundstelle führen noch sehr viele Pflanzen aus zahlreichen Familien Cumarin, das sich oft, besonders in der welkenden Pflanze, durch den charakteristischen und angenehmen Geruch verrät. Mehrere Gräser, Orchideen, Prunoiden, Compositen, viele Papilionaten, Labiaten, ferner der Waldmeister, die Dattelpalme und gewisse Rutaceen seien als sichere Vorkommen genannt. Aber auch in Berberidaceen, Magnoliaceen, Lauraceen, Cruciferen, Caesalpinoideen, Moraceen, Cinchonoideen u. a. will man Cumarin und cumarinartige Stoffe gefunden haben. Es sind etwa 50 Pflanz-

zen als cumarinführend bekannt, zu denen noch viele bisher unbekannte Vorkommen hinzukommen werden.

Cumarin hat in der Parfümerie und zur Darstellung von Waldmeisteressenzen Bedeutung. Es ist daher begreiflich, daß mehrere technische Methoden zur Gewinnung des Cumarins vorliegen.

Nicht allein Cumarin selbst, sondern auch eine Reihe von Abkömmlingen des Cumarins kommen als Naturstoffe vor. Gegenwärtig sind etwa 3 Dutzend bekannt und ihr Aufbau ist festgestellt. Die Untersuchung verschiedener Pflanzenmaterialien vermittelte uns den Eindruck, daß die Cumarine eine viel größere Gruppe von Naturstoffen vorstellen, als bisher angenommen worden ist. Indes bietet aber die Isolierung dieser Verbindungen meist so große Schwierigkeiten, daß zu erwarten ist, daß die Gewinnung der in der Natur vorhandenen Cumarine erst am Anfang ihrer Entwicklung steht.

Die bisher isolierten natürlichen Cumarine lassen sich in einige Gruppen einteilen: In Oxy- und Methoxy-cumarine, welche zumeist als Glucoside, aber auch als Ester oder frei in den Drogen vorhanden sind, ferner in kernalkylenierte Oxy- und Methoxy-cumarine, in Furocumarine, welche ebenfalls Oxy-, Methoxy- oder komplizierte Alkoxy-reste aufweisen können, in Furocumarine, welche im Furanring substituiert sind, und schließlich in β -Oxycumarine. Die beiden zuletzt genannten Cumaringruppen sind erst vor kurzer Zeit durch meine Arbeiten bekannt geworden. Es ist zu erwarten, daß bei der weiteren Untersuchung der natürlichen Cumarine noch einige neue Gruppen auftreten werden.

Natürliche Oxy- und Methoxy-cumarine.

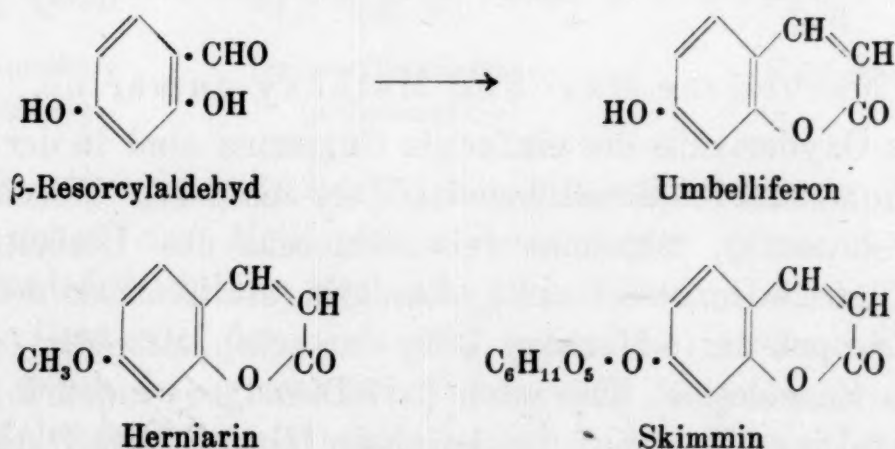
Als Oxyderivate des einfachen Cumarins sind in der Pflanze gefunden worden: Umbelliferon (7-Oxy-cumarin), Herniarin (7-Methoxy-cumarin), Skimmin (ein Glucosid des Umbelliferons), Aesculetin (6.7-Dioxy-cumarin), Aesculin (ein Glucosid des Aesculetins), Scopoletin (6-Methoxy-7-oxy-cumarin), Scopolin (ein Glucosid des Scopoletins), Citropten (5.7-Dimethoxy-cumarin), Daphnetin (7.8-Dioxy-cumarin), Daphnin (ein Glucosid des Daphnetins), Fraxetin (6-Methoxy-7.8-dioxy-cumarin) und Fraxin (ein Glucosid des Fraxetins).

Nachdem TIEMANN und LEWY den β -Resorcyaldehyd durch ihre Synthese zu einer leicht zugänglichen Verbindung gemacht

hatten⁵, untersuchten sie zur Ermittlung seiner Konstitution die Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, da von den drei möglichen Formeln nur zwei die Cumarinbildung erwarten ließen. Tatsächlich erhielten sie hierbei ein Cumarin, das sie als 7-Oxy-cumarin erkannten, da das eventuell noch mögliche 5-Oxycumarin ausgeschlossen werden konnte⁶. Das 7-Oxy-cumarin erwies sich als identisch mit dem länger bekannten Umbelliferon, das bei der trockenen Destillation der meisten Umbelliferenharze auftritt, aber auch in der Kamille (Compositae), *Skimmia japonica* (Rutaceae, Toddaliaceae) und Ferulaarten (Umbelliferae) gefunden wurde. Umbelliferon zeigt in verdünnten, besonders alkalischen Lösungen eine schöne blau-violette Fluoreszenz, eine Eigenschaft, die es mit einigen anderen natürlichen Cumarinen teilt. Dieser Fluoreszenz verdanken einige Cumarine ihre Auffindung und erste Bezeichnung, wie die Namen Schillerstoff, Polychrom und Chrysotropasäure kundtun.

Der Methyläther des Umbelliferons wird Herniarin genannt und findet sich im Bruchkraut⁶ (*Herniaria hirsuta*) (Caryophyllaceae), ferner im Lavendel (Labiatae) und in der Kamille (Compositae). Während das Umbelliferon wegen der phenolischen Hydroxylgruppe die Eigenschaften des Cumarins nicht klar zeigte und so anfangs Anlaß zu Irrschlüssen gab, hat der Methyläther des Umbelliferons die typischen Eigenschaften des Cumarins.

Das Umbelliferon scheint in Form von Glucosiden und Estern im Pflanzenreich oft vorzukommen. So ist wahrscheinlich das Skimmin⁷ aus *Skimmia japonica* ein Glucosid des Umbelliferons.



⁵ F. TIEMANN u. L. LEWY, Ber. dtsch. chem. Ges. **10** (1877) 2210. — F. TIEMANN u. A. PARRISIUS, Ber. dtsch. chem. Ges. **13** (1880) 2354.

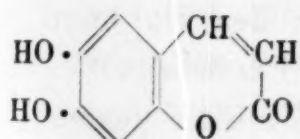
⁶ L. BARTH u. J. HERZIG, Mh. Chem. **10** (1889) 161.

⁷ J. F. ELJKMAN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **3** (1884) 204.

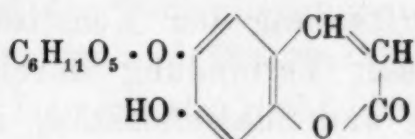
Dioxycumarine und ihre Glucoside sind im Pflanzenreich vielfach aufgefunden worden.

Das erste, das wir behandeln wollen, das Aesculetin, ist das Spaltprodukt des Aesculins⁸, findet sich aber auch frei in der Roßkastanie und in den Samen von *Euphorbia lathyris*. Der österreichische Forscher HLASIWETZ, der hervorragende Beiträge zur Chemie der Pflanzen geliefert hat, sprach vor etwa 70 Jahren die Vermutung aus, daß ein naher Zusammenhang zwischen Cumarin, Umbelliferon und Aesculetin bestehen müsse⁹. Diese Ansicht wurde aber von den Chemikern dieser Zeit verworfen, bis TIEMANN durch die Untersuchung der Methyläther von Umbelliferon und Aesculetin die Richtigkeit der Vorstellungen von HLASIWETZ beweisen konnte¹⁰. Entscheidend für die Auffassung der Konstitution des Aesculetins als 6.7-Dioxy-cumarin war die Synthese¹¹ dieser Verbindung aus Oxyhydrochinonaldehyd mit Hilfe der PERKINSchen Reaktion.

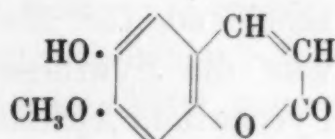
Das in der Roßkastanie (*Aesculus hippocastanum*) vorhandene Aesculin¹² ist seit mehr als 100 Jahren in vielen Arbeiten untersucht worden. Es zerfällt bei der Hydrolyse in Aesculetin⁸ und Traubenzucker. Der β -Glucosidorest hängt an der Stelle 6 des Aesculetins. Das durch Methylierung mit Diazomethan erhältliche Methylaesculin gibt nämlich bei der Spaltung 6-Oxy-7-methoxy-cumarin, das von R. SEKA¹³ hinsichtlich der Stellung der Methoxylgruppe identifiziert werden konnte.



Aesculetin



Aesculin



6-Oxy-7-methoxy-cumarin

Der isomere Aesculetin-monomethyläther, das 6-Methoxy-7-oxy-cumarin, ist das Scopoletin, das sowohl als solches als auch in Form des Glucosids im Pflanzenreich verbreitet ist¹⁴. Das

⁸ F. ROCHLEDER u. R. SCHWARZ, Liebigs Ann. Chem. 87 (1853) 186.

⁹ H. HLASIWETZ u. A. GRABOWSKI, Liebigs Ann. Chem. 139 (1866) 106.

¹⁰ F. TIEMANN u. W. WILL, Ber. dtsch. chem. Ges. 15 (1882) 2072.

¹¹ L. GATTERMANN u. M. KÖBNER, Ber. dtsch. chem. Ges. 32 (1899) 288.

¹² MINOR, Berz. Jahresber. Chem. 12 (1833) 274; Brandes' Archiv 38 (1831) 130.

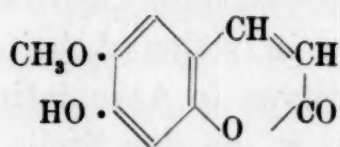
¹³ R. SEKA u. P. KALLIR, Ber. dtsch. chem. Ges. 64 (1931) 622.

¹⁴ TH. G. WORMLEY, Amer. J. Pharm. 42 (1870) 1; Chem. Zbl. 1870, 678.

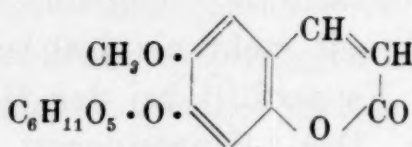
— J. F. ELJKMAN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 3 (1884) 169. — H. KUNZ-KRAUSE, Arch. Pharm. 223 (1885) 701 u. a. m.

Scopoletin findet sich in der Tollkirsche (*Atropa belladonna*), aus der es unter dem Namen Chrysatropasäure erhalten wurde, in der Scopoliawurzel, in der Rinde von *Prunus serotina*, in *Ipomoea horsfalliae*, in *Artemisia afra*, im Jalapenharz, in der Wurzel von *Gelsemium sempervirens*¹⁴ (hier zunächst als Gelseminsäure bezeichnet) und entsteht schließlich durch Spaltung des Glucosids Scopolin. Im Scopoletin liegt ein Monomethyläther des Aesculetins vor, da bei der völligen Methylierung des Scopoletins der synthetisch zugängliche Aesculetindimethyläther erhalten wurde¹⁵. MOORE¹⁶ bekam 1911 bei der Oxydation des Scopoletins das 2.4-Dioxy-anisol und bewies so das Vorliegen von 6-Methoxy-7-oxy-cumarin.

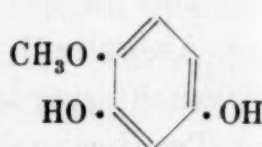
Das 6-Methoxy-7-glucosido-cumarin ist das in Scopoliaarten, *Atropa belladonna* und anderen Solanaceen vorhandene Glucosid Scopolin¹⁷. Unter dem Namen Scopolin ist auch eine alkaloidische Verbindung bekannt, die als Spaltprodukt des Scopolamins auftritt.



Scopoletin



Scopolin



2.4-Dioxyanisol

Der zweite Dioxycumarin-Typus ist das Daphnetin, das 7.8-Dioxycumarin, welches das Aglucon des Glucosids Daphnin vorstellt¹⁸. Die Lösungen des Daphnetins fluoreszieren nicht. Entscheidend für die Auffassung der Konstitution des Daphnetins war die Synthese dieser Verbindung durch v. PECHMANN¹⁹ aus Pyrogallol, Äpfelsäure und Schwefelsäure, an die sich dann die Darstellung durch GATTERMANN²¹ aus Pyrogallolaldehyd mit Hilfe der PERKINSchen Reaktion anschloß.

Das Glucosid Daphnin findet sich in der Familie der Thymelaeaceen, besonders in Daphnearten, und ist schon seit 1812 bekannt²⁰. Das Daphnin wurde von dem Wiener Chemiker FRITZ WESSELY als 7-β-Glucosido-daphnetin erkannt²¹. Das sogenannte

¹⁵ D. TAKAHASHI, Chem. Zbl. 1888 1364.

¹⁶ CH. W. MOORE, J. chem. Soc. London 99 (1911) 1043.

¹⁷ E. SCHMIDT, Arch. Pharm. 228 (1890) 435.

¹⁸ C. ZWENGER, Liebigs Ann. Chem. 115 (1860) 1.

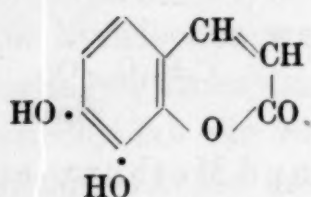
¹⁹ H. v. PECHMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 17 (1884) 929.

²⁰ L. N. VAUQUELIN, Ann. Chim. 84 (1812) 173.

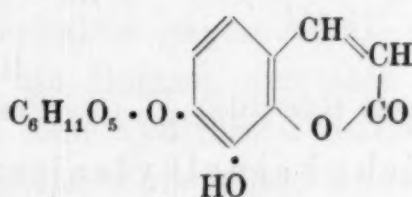
²¹ F. WESSELY u. K. STURM, Ber. dtsh. chem. Ges. 63 (1930) 1299; 62 (1929) 115.

synthetische Daphnin von LEONE²² ist mit dem Naturprodukt nicht identisch, sondern stellt das isomere 8-Glucosido-daphnetin vor.

Ein zweites, noch nicht genau untersuchtes Glucosid des Daphnetins soll in *Gnidia polycephala* (Thymelaeaceae) enthalten sein²³.



Daphnetin



Daphnin

Ätherische Öle scheiden beim Stehen häufig feste Massen aus, welche als Stearoptene bezeichnet werden, während die flüssig verbleibenden Anteile Elaeoptene genannt werden. Im Stearopten des Zitronenöls wurde 1829 das Citropten oder Limettin aufgefunden²⁴. Die von TILDEN aufgestellte Konstitutionsformel²⁵ dieser in Lösung fluoreszierenden Verbindung als 5.7-Dimethoxy-cumarin stand mit der Synthese, die E. SCHMIDT²⁶ durchführte, in bestem Einklang.

Nach einer neueren Angabe soll ein Isomeres des Citroptens in einer Xanthoxylumart vorhanden sein²⁷.

Auch ein Trioxyderivat des Cumarins ist unter den Glucosiden vorhanden, nämlich das 1857 in der Eschenrinde entdeckte Fraxin²⁸. Das Aglucon, das Fraxetin²⁸, enthält eine Methoxylgruppe und gibt bei der Methylierung ein Trimethoxy-cumarin, das mit dem von KÖRNER und BIGINELLI²⁹ synthetisierten 5.6.7-Trimethoxy-cumarin isomer, also nicht identisch ist. 1928 konnte FRITZ WESSELY³⁰ in meinem Laboratorium die Stellung der Sauerstoffatome des Fraxetins in 6.7.8 nachweisen. In seinen schönen Untersuchungen hat dieser Autor weiter gezeigt, daß die Meth-

²² P. LEONE, Gazz. chim. Ital. 55 (1925) 673.

²³ M. RINDL, Chem. Zbl. 1934, I, 715, 1991.

²⁴ BOISSENOT, J. de Pharm. 15 (1829) 324; Buchners Repert. 40, 179.

²⁵ W. A. TILDEN, J. chem. Soc. London 61 (1892) 344. — W. A. TILDEN u. H. BURROWS, J. chem. Soc. London 81 (1902) 503.

²⁶ E. SCHMIDT u. F. FLÄCHER, Arch. Pharm. 242 (1904) 288.

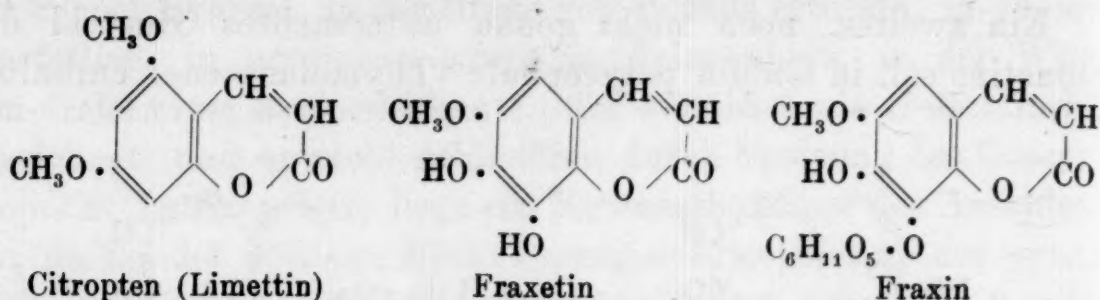
²⁷ T. ARAKI u. Y. MIYASHITA, Chem. Zbl. 1928, II, 674.

²⁸ W. F. K. A. FÜRST VON SALM-HORSTMAR, Poggendorffs Ann. [2] 100 (1857) 607; [2] 107 (1859) 327.

²⁹ G. KÖRNER u. P. BIGINELLI, Gazz. chim. Ital. 21, II (1891) 452.

³⁰ F. WESSELY u. E. DEMMER, Ber. deutsch. chem. Ges. 61 (1928) 1279; 62 (1929) 120.

oxylgruppe des Fraxetins in 6 angeordnet ist und das Glucosid Fraxin den Glucoserest an der Stelle 8 besitzt.



Natürliche kernalkylenierte Oxy- und Methoxy-cumarine.

Eine besondere Fundgrube von Cumarinen dieser Art und auch solchen von anderem Aufbau liegt in der Meisterwurz vor, welche die Rhizome von *Imperatoria Ostruthium* L. vorstellen. Dieselbe hatte seinerzeit eine ausgedehnte medizinische Verwendung und wird auch heute vielfach benützt. 1831 wurde der erste kristallisierte Inhaltsstoff dieser Droge gefunden³¹, der aber nach unseren heutigen Kenntnissen ein kompliziertes Gemisch gewesen sein muß. 1874 isolierte v. GORUP-BESANEZ eine charakteristische Verbindung, das Ostruthin³², und, wie HEUT mitteilte, einen weiteren besonders durch seine Schwerlöslichkeit in Äther auffallenden Inhaltsstoff, das Oxypeucedanin³³, welches bereits O. L. ERDMANN 1839 in *Peucedanum officinale* aufgefunden hatte³⁴. Die weitere Untersuchung der Meisterwurz führte 1909 zur Entdeckung des Osthol und des Ostruthols durch HERZOG und KROHN³⁵. Dazu haben wir 1930 noch das Imperatorin³⁶ und das Isoimperatorin³⁷ gefunden, womit die Cumarine dieser interessanten Droge noch immer nicht erschöpft sind.

Wir haben die Konstitution aller dieser Meisterwurzcumarine aufgeklärt und dieselben z. T. synthetisch dargestellt. Ich gehe zunächst auf die Besprechung der im Benzolkern alkyl- oder methoxylierten Oxy- und Methoxy-cumarine ein, nämlich auf Osthol und Ostruthin.

Das Osthol, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$, enthält nach HERZOG und KROHN³⁵ eine Methoxylgruppe, wodurch es sich von den übrigen Inhalts-

³¹ G. W. OSANN, Buchners Repert. 39 (1831) 26.

³² E. v. GORUP-BESANEZ, Ber. deutsch. chem. Ges. 7 (1874) 564; Liebigs Ann. Chem. 183 (1876) 321.

³³ G. HEUT, Liebigs Ann. Chem. 176 (1875) 70.

³⁴ O. L. ERDMANN, J. prakt. Chem. 16 (1839) 42.

³⁵ J. HERZOG u. D. KROHN, Arch. Pharm. 247 (1909) 553.

³⁶ E. SPÄTH u. H. HOLZEN, Ber. deutsch. chem. Ges. 66 (1933) 1137.

³⁷ E. SPÄTH u. L. KAHOVEC, Ber. deutsch. chem. Ges. 66 (1933) 1146.

stoffen der Meisterwurz unterscheidet. Mit Alkalien erhielten die genannten Autoren gelbe Lösungen, aus welchen mit CO_2 oder durch Mineralsäuren unverändertes Osthol ausgefällt wurde. Dieses Verhalten legte die Annahme eines Lactons nahe. 1932 hat BUTENANDT³⁸ die Bearbeitung des Osthols aufgenommen. Er nahm 2 Doppelbindungen im Osthol an, von welchen die eine katalytisch hydrierbar war. Im Verhalten gegen Alkali erkannte er das Vorliegen eines Cumarins, ein Befund, der noch dadurch ergänzt wurde, daß die Säure aus dem hydrierten Osthol analog der Melilotsäure keine ausgeprägte Lactonisierungstendenz mehr aufwies. Durch Oxydation des Osthols mit Chromsäure erhielt BUTENANDT zwei Produkte, nämlich Aceton und eine charakteristische Säure, die Ostholsäure genannt wurde. Für die letztere nahm er die Konstitution einer Methoxycumarinessigsäure an. In Analogie zu dem damals von mir aufgeklärten Peucedanin³⁹, das ich später bespreche, zog er für diese Säure die 7-Methoxycumarin-6-essigsäure in Betracht und schloß daraus, daß das Osthol das 6-Isoamylenyl-7-methoxycumarin vorstelle.

Diese Ergebnisse standen nicht ganz in Übereinstimmung mit meinen Resultaten⁴⁰. Ich hatte die gleiche Bruttoformel für das Osthol erhalten, die Anwesenheit einer Methoxylgruppe bestätigt und ebenfalls das für das Vorhandensein eines Cumarins charakteristische Verhalten gegen Alkalien festgestellt. Während BUTENANDT bei der katalytischen Hydrierung nur die Bildung eines Dihydro-osthols beobachten konnte, erhielten wir bei der gleichen Reaktion das Tetrahydro-osthol. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf diese Verbindung wurde Bernsteinsäure gebildet, eine Reaktion, die sich mit 0·02—0·03 g Substanz leicht und sicher durchführen läßt. Die Bernsteinsäure stammt aus dem partiell hydrierten α -Pyronring des Cumarins und tritt bei allen Cumarinen³⁹ auf, die an der einen Pyrondoppelbindung hydriert und dann der Oxydation mit Salpetersäure unterworfen werden. Hier liegt ein Verfahren vor, das unter Beachtung gewisser Einschränkungen den Nachweis von Cumarinen selbst beim Vorliegen kleiner Mengen erlaubt. Bei der Oxydation des Osthols mit KMnO_4 wurde die 4-Methyläther- β -resorcylsäure erhalten. Dieser Befund und das Auftreten von Bernsteinsäure aus Hydro-osthol stützte unsere Annahme, daß das Osthol als ein Derivat des

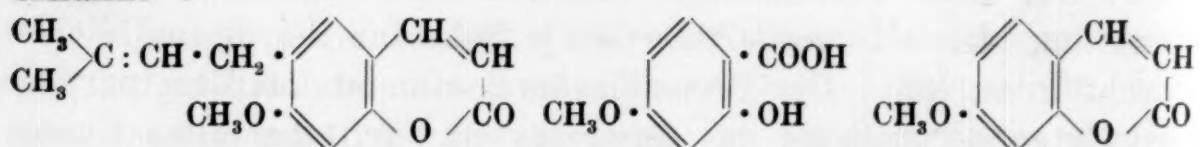
³⁸ A. BUTENANDT u. A. MARTEN, Liebigs Ann. Chem. 495 (1932) 187.

³⁹ E. SPÄTH, K. KLÄGER u. C. SCHLÖSSER, Ber. dtsch. chem. Ges. 64 (1931) 2203.

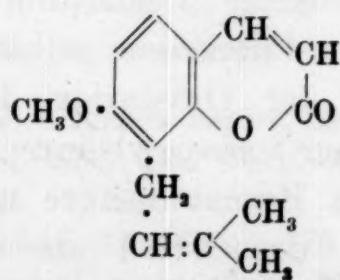
⁴⁰ E. SPÄTH u. O. PESTA, Ber. dtsch. chem. Ges. 66 (1933) 754.

7-Methoxy-cumarins aufzufassen ist. Tetrahydro-osthol gibt mit H_2O_2 eine flüchtige Fettsäure, die Isocaprinsäure, von der das Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe vom Benzolkern stammt, während die übrigen Kohlenstoffatome dieser Säure der katalytisch hydrierten Seitenkette des Osthols entnommen sind. Alle bisherigen Abbauprodukte sagten aber noch nichts darüber aus, in welcher Stellung die Seitenkette, die wegen des Auftretens der Isocaprinsäure eine Isoamylenylgruppe sein mußte, zum Methoxyl angeordnet ist. Die Entscheidung über diesen Punkt wurde durch die Untersuchung der aus dem Osthol durch Oxydation mit CrO_3 entstehenden Ostholsäure erbracht. Diese Säure ließ sich nämlich glatt decarboxylieren und gab ein Methoxy-methyl-cumarin. Bei der Oxydation dieser Verbindung mit KMnO_4 entstand die bekannte 2-Oxy-3-methyl-4-methoxy-benzoesäure, aus der weiter das 2.6-Dioxytoluol dargestellt werden konnte. Diese Ergebnisse bewiesen, daß die Isoamylenylgruppe an der Stelle 8 angeordnet sein muß. Damit war die Formel des Osthols als die eines 7-Methoxy-8-isoamylenyl-cumarins eindeutig festgelegt und die von BUTENANDT vermutete Konstitution konnte nicht bestätigt werden. BUTENANDT schätzen wir aber als einen Kollegen, der sich um die Entwicklung der Chemie der Sexualhormone hervorragende Verdienste erworben hat.

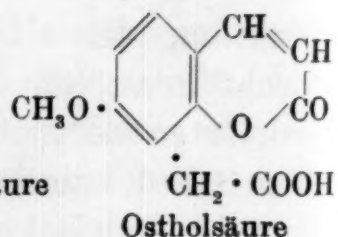
Ein Lacton von der Bruttoformel des Osthols wurde früher aus der Wurzel von *Angelica Archangelica* L. erhalten⁴¹. Wir haben diese nicht genauer untersuchte Verbindung aus diesem Pflanzenmaterial dargestellt und die Identität mit dem Osthol erkannt⁴².



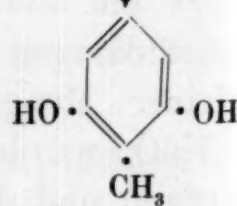
Osthol nach Butenandt (1932) 4-Methyläther-β-resorcylicsäure



Osthol nach Späth (1933)



Ostholsäure

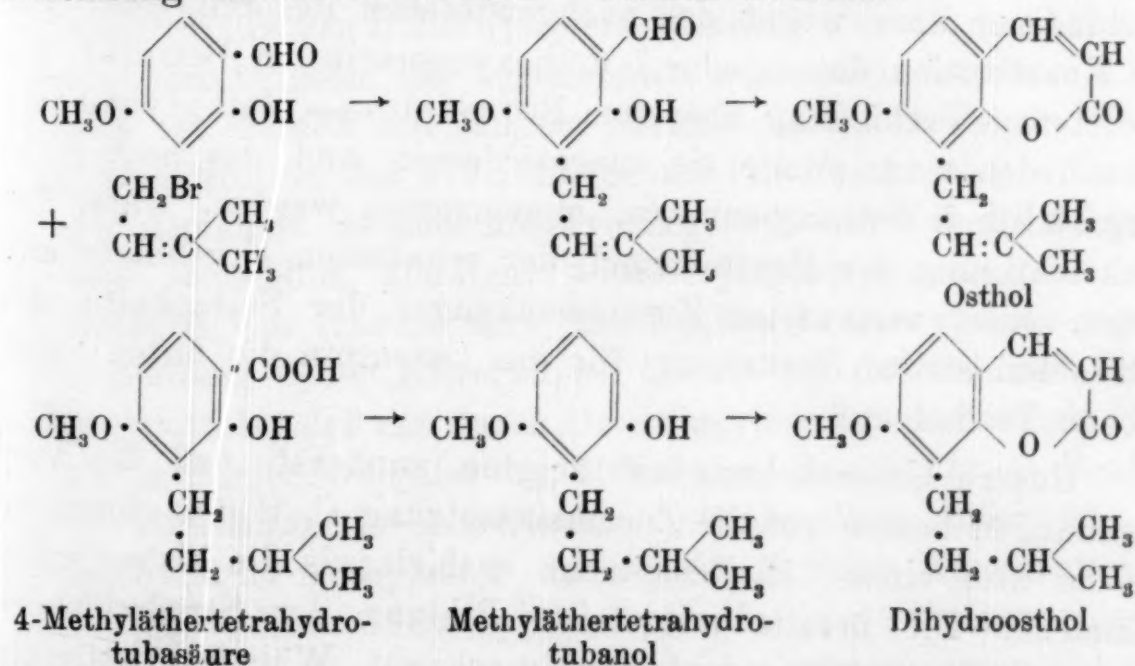


2.6-Dioxytoluol

⁴¹ E. BÖCKER u. A. HAHN, J. prakt. Chem. [2] 83 (1911) 243.

⁴² E. SPÄTH u. O. PESTA, Ber. dtsch. chem. Ges. 67 (1934) 853.

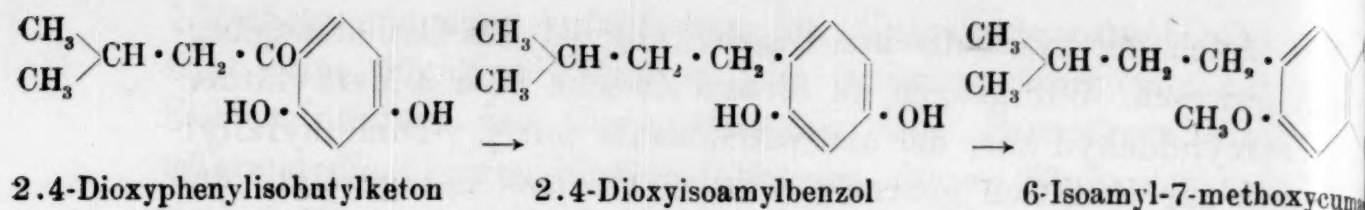
Auch der synthetischen Bearbeitung ist das Osthol zugänglich gewesen. Wir gingen zu diesem Zwecke vom 4-Methyläther- β -resorcyraldehyd aus, der als Natriumsalz mit γ, γ -Dimethylallylbromid zur Reaktion gebracht wurde. CLAISEN hat gezeigt, daß ungesättigte Alkylhalogenide je nach dem verwendeten Lösungsmittel mit Phenolaten in zwei Richtungen reagieren können. In dissoziierenden Lösungsmitteln erfolgte O-Alkylierung, während in nichtdissoziierenden Solventien der ungesättigte Rest in o-Stellung zum phenolischen Hydroxyl an den Benzolkern trat. Demgemäß erhielt ich⁴³ in benzolischer Lösung aus dem 4-Methyläther-2.4-dioxybenzaldehyd mit γ, γ -Dimethylallylbromid eine Verbindung, die bei der PERKINschen Reaktion in mäßiger Ausbeute ein Cumarin lieferte, das in allen Eigenschaften mit dem natürlichen Osthol identisch war. In Gemeinschaft mit S. TAKEI aus Kyoto haben wir eine Synthese des 7-Methoxy-8-isoamyl-cumarins durchgeführt⁴⁴. Als Ausgangsmaterial diente uns ein Abbauprodukt des Rotenons, die 4-Methyläther-tetrahydrotubasäure, welche bei der Decarboxylierung in Methyläther-tetrahydrotubanol überging. Die Anwendung der PECHMANNschen Synthese auf diese Verbindung ergab in befriedigender Ausbeute das 7-Methoxy-8-isoamyl-cumarin, das mit dem Dihydro-osthol ident war, ein neuerlicher Beweis für die von mir angenommene Konstitution. Das von YAMASHITA dargestellte isomere 6-Isoamyl-7-methoxycumarin war mit dem Dihydro-osthol nicht identisch⁴⁵, was eine Ablehnung der BUTENANDTschen³⁸ Formel bedeutet.



⁴³ E. SPÄTH u. H. HOLZEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 67 (1934) 264.

⁴⁴ E. SPÄTH, S. TAKEI u. SH. MIYAJIMA, Ber. dtsch. chem. Ges. 67 (1934) 262.

⁴⁵ M. YAMASHITA, Bull. chem. Soc. Japan 8 (1933) 276; Chem. Zbl. 1933, II, 3573.



Wohl das Hauptcumarin der Meisterwurz ist das Ostruthin. Es bildet bei 118° schmelzende Kristalle, die fluoreszierende Lösungen liefern. Mehrere Autoren haben ihm die Bruttoformel $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3$ zugeschrieben, eine Hydroxylgruppe durch Darstellung von Acylderivaten nachgewiesen und die Abwesenheit von Methoxylresten erkannt. Das Ostruthin erwies sich als ungesättigt und lieferte bei der Einwirkung von Salpetersäure Styphninsäure (Trinitro-resorcin), womit die Gegenwart eines Resorcinkomplexes nachgewiesen war³². Auch BUTENANDT³⁸ hat das Ostruthin näher untersucht. Durch Diazomethan erhielt er den Methyläther des Ostruthins, wodurch der phenolische Charakter der Hydroxylgruppe festgestellt war. Der Ostruthinmethyläther zeigte die Eigenschaften eines Cumarins, als das daher auch das Ostruthin selbst angesehen werden mußte, was HERZOG und KROHN³⁵ übersehen hatten. Wichtige Ergebnisse hat BUTENANDT bei der Chromsäureoxydation des Ostruthinmethyläthers erzielt. Er erhielt einen Aldehyd $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4$, den Methyl-ostruthin-aldehyd, der weiter in die zugehörige Säure, die Methyl-ostruthin-säure, überging. Diese Säure war als Methoxycumarincarbonsäure aufzufassen, da sie bei der Decarboxylierung ein Methoxycumarin lieferte. Für diese Verbindung kam wegen des nachgewiesenen Resorcinrestes nur die Konstitution des 5- oder 7-Methoxycumarins in Betracht. Da die letztere Verbindung aber vom BUTENANDT'schen Methoxycumarin verschieden war, mußte sie ausgeschlossen und das noch nicht dargestellte 5-Methoxy-cumarin angenommen werden. Unter Berücksichtigung der Bruttoformel, der erhaltenen Ergebnisse und wegen eines vermuteten Zusammenhanges der Seitenkette mit Citronellal stellte BUTENANDT für das Ostruthin die unten angegebene Formel auf.

Unsere Untersuchungen⁴⁶ zeigten zunächst, daß die Verbrennungen besser auf die Zusammensetzung $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_3$ stimmten, welche also einen CH_2 -Rest mehr enthielt als die bisher angenommene. Die bereits mitgeteilte Bildung der Styphninsäure haben wir überprüft und als richtig erkannt. Während Ostruthin bei der Oxydation mit Salpetersäure neben Styphninsäure keine

⁴⁶ E. SPÄTH u. K. KLAGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 67 (1934) 859.

Bernsteinsäure lieferte, ergab die Oxydation des Hydro-ostruthins glatt Bernsteinsäure, was das Vorliegen eines Cumarins neuerlich bewies. Auch die aufspaltende Methylierung des O-Methylostruthins zeigte das typische Verhalten eines Cumarins. Damit war eine Doppelbindung des Ostruthins untergebracht. Die beiden übrigen, deren Anwesenheit durch die katalytische Hydrierung nachgewiesen wurde, mußten in einer Seitenkette stehen. Die Stellung dieser Seitenkette im Benzolkern konnten wir in der folgenden Weise sicher feststellen: Methylostruthinaldehyd wurde über sein Oxim in das Nitril der Methylostruthinsäure umgewandelt, das man als ein Cyanmethoxy-cumarin ansehen durfte. Die Methoxylgruppe mußte wegen des Nachweises von Resorcin in der Stellung 5 oder 7 sich befinden, doch war 7 nach dem Ergebnis von BUTENANDT nicht wahrscheinlich. Ich habe unabhängig davon die Stellung des Cyan- und des Methoxylrestes bestimmt. Oxydiert man das Methylostruthinsäurenitril, so entsteht eine Cyanmethoxy-salicylsäure, die bei der Decarboxylierung in das Nitril der 2-Methoxy-4-oxy-benzoesäure übergeht. Die Konstitution dieses Cyanids ist wegen der Bildung aus 2-Methoxy-4-oxy-benzaldehyd außer Frage gestellt. Somit verblieben für das Nitril der Methylostruthinsäure nur mehr die Konstitutionsformeln des 5-Methoxy- und 7-Methoxy-6-cyancumarins. Die Entscheidung in dieser Frage lieferte uns die Oxydation der bei der aufspaltenden Methylierung des Ostruthins gebildeten Dimethoxyzimtsäure. Hierbei entstand eine Dicarbonsäure, die, verglichen in Form des charakteristischen Dimethylesters, identisch war mit dem Dimethyläther-dimethylester der sogenannten α -Reso-dicarbonsäure. Diese Säure ist bereits seit langem bekannt und sollte nach WAITZ⁴⁷ die Konstitution der 2.4-Dioxybenzol-1.3-dicarbonsäure besitzen. Diese Annahme ist aber nicht richtig, wie wir³⁹ in der folgenden Weise feststellen konnten: β -Resorcylsäure wurde nach einer Vorschrift von HEMMELMAYR zur 5-Nitro- β -resorcylsäure nitriert. Die Stellung 5 der Nitrogruppe konnte ich dadurch mit Sicherheit ermitteln, daß das durch Decarboxylierung entstehende Nitroresorcin durch Methylierung, Reduktion, SANDMEYERsche Reaktion und Verseifung in 2.4-Dimethoxy-benzoesäure überging. Der Dimethyläther-methylester der somit in ihrer Konstitution gesicherten 5-Nitro- β -resorcylsäure wurde zur Aminoverbindung reduziert und die Aminogruppe gegen Cyan ausgetauscht. Der

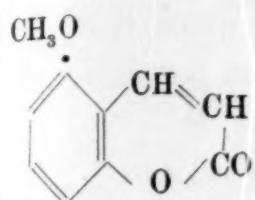
⁴⁷ P. WAITZ, Mh. Chem. 32 (1911) 427.

so erhaltene 2.4-Dimethoxy-5-cyan-benzoesäure-methylester gab durch Verseifen und neuerliches Methylieren den Dimethylester der 2.4-Dimethoxybenzol-1.5-dicarbonsäure, der mit dem Methylester der methylierten α -Resodicarbonsäure identisch war. Da somit die Unrichtigkeit der alten Formel der α -Resodicarbonsäure erwiesen war, mußte mit Rücksicht auf die ermittelte Konstitution dieser Säure das Methylostruthinsäurenitril als 6-Cyan-7-methoxycumarin formuliert werden. Die Hydroxylgruppe des Ostruthins steht also nicht, wie BUTENANDT annimmt, bei 5, sondern ist an der Stelle 7 angeordnet und die Seitenkette hängt bei 6 am Benzolkern.

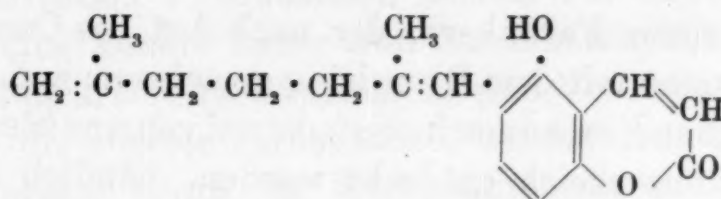
Zu klären blieb nun der Bau der ungesättigten aliphatischen Seitenkette, welche nach unseren Analysen 10 C-Atome aufweisen mußte, während BUTENANDT nur 9 C-Atome annahm. Die Oxydation des vollkommen hydrierten Ostruthins mit H_2O_2 ergab eine mit Wasserdampf flüchtige Säure, die nach der Analyse ihres kristallisierten Amids als eine Undecansäure unbekannter Konstitution zu betrachten war. Eine erste Auswahl unter den sehr zahlreichen Isomeriemöglichkeiten lieferte die Oxydation des nicht-hydrierten Ostruthins, wobei α -Oxyisobuttersäure auftrat. In Übereinstimmung damit entstand bei der Chromsäureoxydation des Ostruthinmethyläthers Aceton, wodurch auf eine Doppelbindung an einer Isopropylgruppe geschlossen werden konnte. Neben dem Methylostruthinaldehyd entstand bei dieser Reaktion ein flüchtiger Stoff von angenehmem Geruch, den BUTENANDT wohl beobachtet, aber nicht identifiziert hatte. Diese flüchtige Verbindung gab uns ein charakteristisches Semicarbazon, das mit dem des 2-Methylhepten-2-on-6 identisch war. Für die Undecansäure, in der die Doppelbindungen des Ostruthins hydriert sind, folgte aus den Spaltstücken Aceton, α -Oxyisobuttersäure und Methylheptenon die Formel der 4.8-Dimethylnonansäure-1. Diese Säure ließ sich aus Tetrahydrogeranyl bromid über das Cyanid darstellen und durch das Amid, Phenylhydrazid und p-Tolylhydrazid mit der Abbausäure identifizieren. Über die Lage einer Doppelbindung gab die Bildung von Aceton und Methylheptenon bei der CrO_3 -Oxydation Aufschluß. Die zweite mußte so angeordnet sein, daß die Bildung des Methylheptenons erklärt werden konnte. Daß bei der CrO_3 -Oxydation keine Verbindung vom Typus einer Phenylelessigsäure, sondern ein Benzaldehydabkömmling auftrat, steht mit der angenommenen Konstitution in keinem Widerspruch.

Damit erscheint die von uns aufgestellte Formel des Ostruthins vollkommen bewiesen. Sie unterscheidet sich von der BUTE-

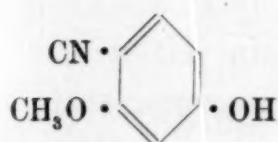
NANDTschen durch einen CH_2 -Rest, die Stellung der Hydroxylgruppe, die Lage von Doppelbindungen und schließlich dadurch, daß unsere Befunde durch Darstellung und Konstitutionsermittlung aller erforderlichen Vergleichssubstanzen gesichert sind. Ostruthin ist somit ähnlich wie das Osthol ein Derivat des Umbelliferons. Die Seitenkette des Osthols steht an der Stelle 8 und hat 5 C-Atome, die des Ostruthins ist bei 6 angeordnet und enthält 10 C-Atome und beide Seitenketten stehen in naher Beziehung zum Isopren.



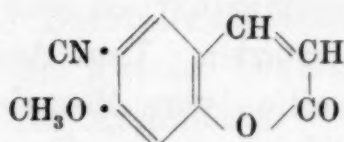
5-Methoxycumarin



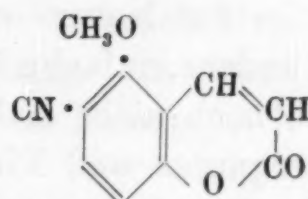
Ostruthin nach Butenandt (1932)



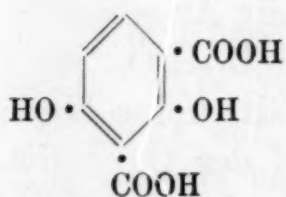
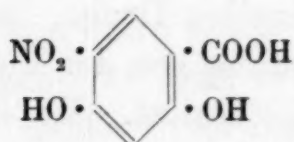
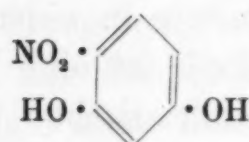
2-Methoxy-4-oxybenzonitril



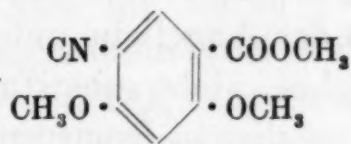
6-Cyan-7-methoxycumarin (Methyl-ostruthinsäurenitril)



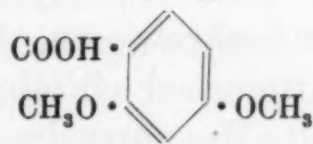
6-Cyan-5-methoxycumarin

2.4-Dioxybenzol-1.3-dicarbonsäure (α -Resodicarbonsäure nach Waitz, 1911)5-Nitro- β -resorcyssäure

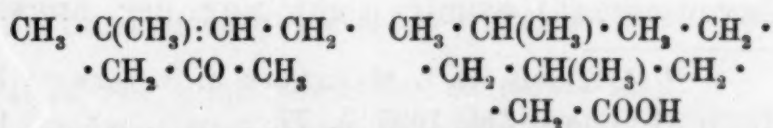
4-Nitroresorcin

2.4-Dimethoxybenzol-1.5-dicarbonsäuredimethylester = Dimethylätherdimethylester der α -Resodicarbonsäure nach Späth, 1931

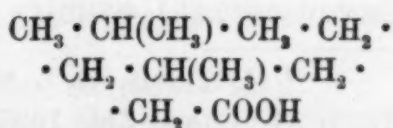
2.4-Dimethoxy-5-cyanbenzoesäuremethylester



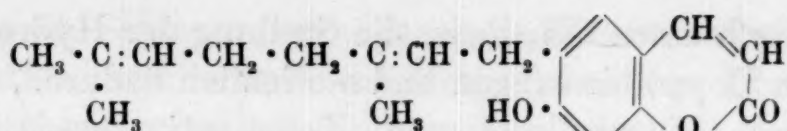
2.4-Dimethoxybenzoesäure



2-Methylhepten-2-on-6



4.8-Dimethylnonansäure-1



Ostruthin nach Späth (1934)

Natürliche Furo-cumarine.

Eine besonders interessante Klasse der natürlichen Cumarine bilden die Furocumarine. Wie schon der Name sagt, enthalten diese Verbindungen nicht nur den Cumarinring, sondern überdies noch einen Furankern, der nach Art des Cumarons zwei Kohlenstoffatome mit dem Benzolring gemeinsam hat. Von den 6 möglichen einfachen Furocumarinen sind zwei von uns (SPÄTH bzw. MANJUNATH) im Pflanzenreich entdeckt worden, nämlich das Angelicin⁴², das Furo-2'.3':7.8-cumarin, und das Psoralen⁴⁸, das Furo-2'.3':7.6-cumarin. Beide Verbindungen sind die Stammsubstanzen der bisher in der Natur aufgefundenen komplizierteren Furocumarine und andere einfache Furocumarintypen sind bis jetzt als Pflanzenstoffe noch nicht isoliert worden. Vom Angelicin leiten sich ab: Isobergapten und Pimpinellin, vom Psoralen hingegen stammen: Bergapten, Bergaptol, Isoimperatorin, Oxypeucedanin, Ostruthol, Xanthotoxin, Imperatorin, Isopimpinellin. Unbekannter Feinstruktur sind noch Sphondin und Sphondylin.

Die eine Stammsubstanz der Furocumarine, das Angelicin, fanden wir in einer offizinellen Droge, in Radix Angelicae⁴². Das Angelicin ist eine Verbindung von der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_3$, die einen charakteristischen Geruch besitzt. Sie enthält keine Methoxylgruppe, ihr Hydrierungsprodukt lieferte bei der Oxydation mit Salpetersäure Bernsteinsäure. Das Angelicin zeigt das Verhalten eines Cumarins. Durch H_2O_2 -Oxydation des Angelicins wurde Furan-2.3-dicarbonsäure gewonnen, die von F. WESSELY⁴⁹ bei der Oxydation eines Furocumarins zuerst erhalten worden ist. Damit war nachgewiesen, daß das Angelicin unter Berücksichtigung der Bruttoformel ein einfaches, nicht substituiertes Furocumarin vorstellt. Um unter den 6 möglichen Isomeren, welche alle unbekannt waren, unterscheiden zu können, haben wir Angelicin in Pyridin mit KMnO_4 oxydiert und das rohe Oxydationsprodukt im Vakuum destilliert. So erhielten wir eine kleine Menge Umbelliferon (7-Oxycumarin), womit nicht nur der angenommene Cumarinring

⁴⁸ H. S. JOIS, B. L. MANJUNATH u. S. VENKATA RAO, J. Ind. chem. Soc. 10 (1933) 41; Chem. Zbl. 1033 II, 77.

⁴⁹ F. WESSELY u. F. KALLAB, Mh. Chem. 59 (1932) 161.

völlig bestätigt war, sondern auch die Stellung des dritten, dem Furankern angehörigen Sauerstoffatoms außer Frage gestellt wurde. Somit konnte Angelicin nur mehr die Formeln I oder II haben. Wir methylierten nun den Naturstoff mit Dimethylsulfat und Lauge zur entsprechenden Methoxyzimtsäure und oxydierten mit KMnO_4 . Das methylierte Oxydationsprodukt war nicht identisch mit dem Dimethylester der 2.4-Dimethoxybenzol-1.5-dicarbonsäure, so daß die Formel II ausgeschlossen war und dem Angelicin die Konstitution I zukommen mußte. Im Oxydationsprodukt des Angelicins konnte daher nur der Dimethyläther der 2.4-Dioxybenzol-1.3-dicarbonsäure vorliegen, eine Verbindung, die unbekannt war, da die α -Resodicarbonsäure, welche diese Konstitution früher zu Unrecht besaß, in Wirklichkeit die 2.4-Dioxybenzol-1.5-dicarbonsäure vorstellte³⁹. Die 2.4-Dimethoxybenzol-1.3-dicarbonsäure mußte aber aus dem aufspaltend methylierten Osthol, dessen Konstitution völlig feststeht⁴⁰, durch Oxydation zugänglich sein. Die Darstellung dieser Säure aus dem Osthol gelang und sie gab das gleiche Dianilid vom Schmp. 206—207° wie die Abbausäure des Angelicins.

Das Angelicin hat demnach sicher die Formel des Furo-2'.3':7.8-cumarins⁴², die wir auch durch die Synthese bestätigen konnten. Hierzu erhitzen wir⁵⁰ zunächst Umbelliferonnatrium mit Bromacetal auf höhere Temperatur. Tatsächlich konnten wir hierbei in einer Ausbeute von etwa 0.1% die Bildung von Angelicin feststellen. Als Nebenprodukt trat reichlich der Äthyläther des Umbelliferons auf, der seinen Ursprung offenbar einer Zersetzung des Bromacetals verdankt. Eine bessere Synthese⁵¹ gelang in der folgenden Weise: In das Umbelliferon wurde mit Hexamethylen-tetramin eine Aldehydgruppe eingeführt, die in die Stellung 8 eintrat. Die Natriumverbindung dieses Stoffes wurde mit Jodessigester umgesetzt und die durch Verseifen gebildete Säure durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid zum Furanring geschlossen und unter Abspaltung von CO_2 Angelicin gebildet.

H. S. JOIS, B. L. MANJUNATH und S. VENKATA RAO⁵² konnten letzthin zeigen, daß eine Verbindung, die sie aus den Samen von *Psoralea corylifolia* L. dargestellt und Isopsoralen⁴⁸ benannt hatten, mit Angelicin identisch ist. Es ist demnach zu erwarten, daß das Angelicin im Pflanzenreich weiter verbreitet vorkommt.

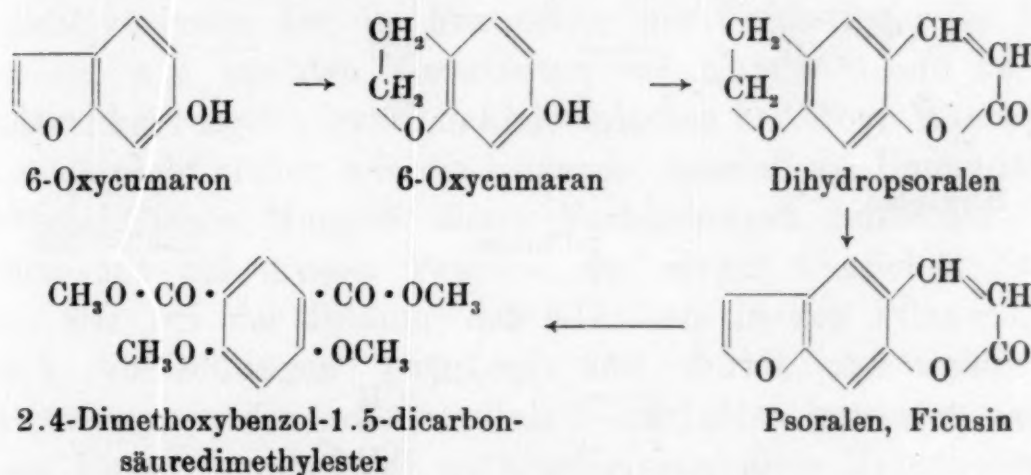
⁵⁰ E. SPÄTH u. M. PAILER, Ber. dtsch. chem. Ges. 67 (1934) 1212.

⁵¹ E. SPÄTH u. M. PAILER, Ber. dtsch. chem. Ges. 68 (1935) 940.

⁵² H. S. JOIS u. B. L. MANJUNATH, Ber. dtsch. chem. Ges. 69 (1936) 964.

und im Falle der Synthese des Xanthotoxins zum erstenmale durch Palladiummohr einen partiell hydrierten Furanring zu einem echten Furankomplex dehydrierten. Wir haben uns nun mit den indischen Kollegen zu einer gemeinsamen Arbeit⁵³ vereinigt und festgestellt, daß die von uns synthetisch dargestellte Verbindung mit dem natürlichen Psoralen identisch war. Zur weiteren Sicherung der angenommenen Formel des Psoralens haben wir dieses Furocumarin zu einer Methoxyzimtsäure aufspaltend methyliert und nachher oxydiert, wobei nach erfolgter Methylierung die Bildung des Dimethylesters der 2.4-Dimethoxybenzol-1.5-dicarbonsäure bewiesen werden konnte.

K. OKAHARA^{53a} fand in den Blättern des Feigenbaumes (*Ficus carica*) das Ficusin, das nach den Ergebnissen des Abbaues, wie Oxydation zur Furan-2.3-dicarbonsäure und zur α -Resodicarbonsäure, die gleiche Formel wie das Psoralen besitzt und daher mit diesem identisch sein mußte.



Zwei weitere Furocumarine sind das Bergapten und das Xanthotoxin. Das Bergapten wurde vor etwa 100 Jahren im Stearopten des Bergamottöles entdeckt⁵⁴. THOMS⁵⁵ fand diese Verbindung 1911 auch im Wasserdampfdestillat einer Rutacee, von *Fagara xanthoxyloides*. Schließlich konnte ich⁵⁶ vor kurzem zeigen, daß die Samen von *Heracleum Sphondylium* gleichfalls Bergapten enthalten, welches früher mit einer unrichtigen Formel Heraclin genannt wurde. Auch im Blatt von *Ficus carica* soll

⁵³ E. SPÄTH, B. L. MANJUNATH, M. PAILER u. H. S. JOIS, Ber. dtsh. chem. Ges. **69** (1936) 1087.

^{53a} K. OKAHARA, Bull. chem. Soc. Japan **11** (1936) 389.

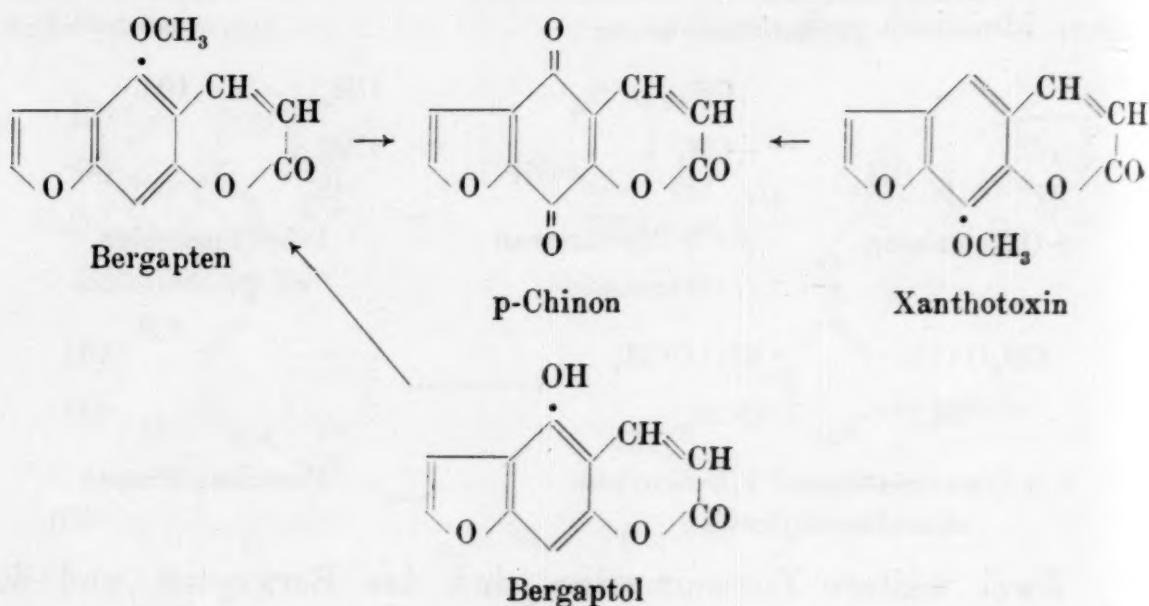
⁵⁴ H. KALBRUNNER, Baumg. Z. **3** (1834) 367; Chem. Zbl. **1835**, 268. — C. OHME, Liebigs Ann. Chem. **31** (1839) 320.

⁵⁵ H. THOMS (z. T. mit ROST), Ber. dtsh. chem. Ges. **44** (1911) 3325.

⁵⁶ E. SPÄTH u. S. RASCHKA, Ber. dtsh. chem. Ges. **67** (1934) 62.

Bergapten enthalten^{53a} sein. Aus Fagara wurde ein ähnlicher Stoff, das Xanthotoxin, gewonnen⁵⁷. Beide Verbindungen besaßen die gleiche Bruttoformel, $C_{12}H_8O_4$.

POMERANZ⁵⁸, der das Bergapten näher untersuchte, erkannte die Cumarinnatur dieser Verbindung, stellte die Anwesenheit einer Methoxylgruppe fest, fand bei der Kalischmelze Phloroglucin und formulierte diesen Naturstoff als Furocumarin. Die Konstitution des Xanthotoxins hat THOMS⁵⁵ bewiesen. Es zeigte das Verhalten eines Cumarins, gab bei der Kalischmelze die Pyrogallolcarbonsäure und lieferte bei der Oxydation seines Amino-derivates unter Verlust der Methoxylgruppe ein typisches p-Chinon⁵⁹. Da aus Bergapten das gleiche p-Chinon entstand⁵⁹, war die Konstitution dieser Furocumarine entsprechend folgenden Formeln ermittelt:



Im Bergamottöl fanden wir ferner ein Furocumarin, das den Aufbau des Bergaptens aufwies und nur die Methoxylgruppe durch eine phenolische Hydroxylgruppe ersetzt hatte⁶⁰. Wir nannten es Bergaptol. Durch die Methylierung lieferte es Bergapten.

Um die nicht leicht durchführbare Synthese dieser Furocumarine haben sich in den letzten 15 Jahren verschiedene For-

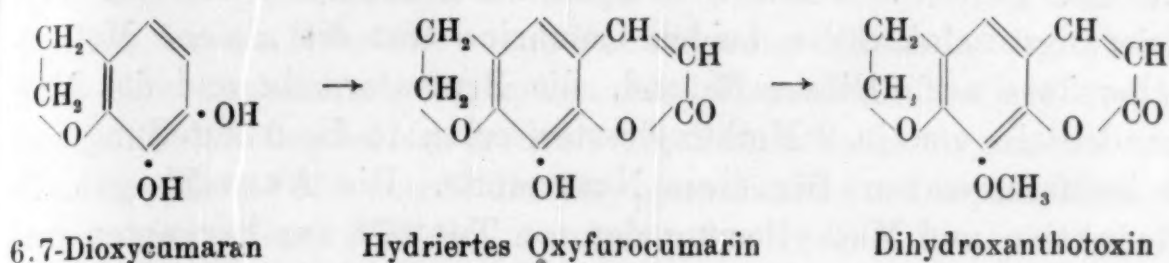
⁵⁷ H. PRIESS, Ber. dtsch. pharm. Ges. 21 (1911) 227. — H. THOMS u. H. PRIESS, Chem.-Ztg. 34 (1910) 1279.

⁵⁸ C. POMERANZ, Mh. Chem. 12 (1891) 379; 14 (1893) 28.

⁵⁹ H. THOMS u. E. BAETCKE, Ber. dtsch. chem. Ges. 45 (1912) 3705.

⁶⁰ E. SPÄTH u. L. SOCIAS, Ber. dtsch. chem. Ges. 67 (1934) 59.

schon bemüht, ohne das Ziel zu erreichen⁶¹. Zur künstlichen Darstellung des Xanthotoxins habe ich⁶² 6.7-Dioxycumaran mit Äpfelsäure zu einem partiell hydrierten Oxy-furocumarin kondensiert, dessen Methyläther durch Dehydrierung mittels Pd-Mohr in Xanthotoxin übergeführt werden konnte.



Es ist selbstverständlich, daß diese immerhin komplizierten Wege der Synthese, wie etwa beim Angelicin, Psoralen und Xanthotoxin, erst versucht wurden, nachdem näherliegende sich als ungangbar erwiesen hatten. Es muß übrigens erwähnt werden, daß die Synthesen der im Furanring nicht substituierten Furocumarine, wie aus den Vorarbeiten von KARRER⁶¹ und anderen Forschern hervorgeht, große Schwierigkeiten bereiten. Wir wissen auch noch nicht sicher, wie die Pflanzen, speziell die Umbelliferen, die beträchtlichen Mengen dieser Verbindungen aufbauen. Wir befinden uns bei diesem Problem auf einem ähnlichen Standpunkte wie bei der Bildung der Alkaloide in den Pflanzen, wo vielfach Vorstellungen geäußert und durch chemische Versuche belegt wurden, die nur als Vorarbeiten gewertet werden müssen. Es wird unbedingt notwendig sein, diese Hypothesen an der lebenden Pflanze zu studieren. Unbekannt ist auch, welche Bedeutung die Cumarine, besonders die geruchlosen Oxy- und Furocumarine, für die Pflanze besitzen.

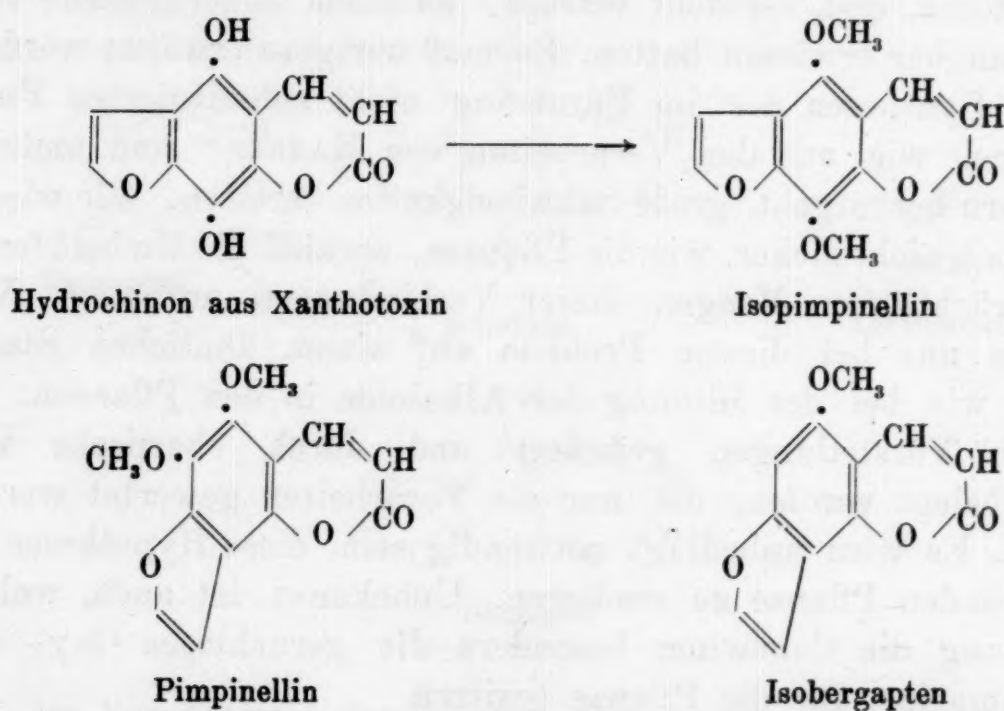
In *Pimpinella saxifraga*, die gleichfalls zu den Umbelliferen gehört, fanden FRITZ WESSELY und Mitarbeiter mehrere Inhaltsstoffe, die sie als Furocumarine erkannten, nämlich Pimpinellin, Isopimpinellin⁴⁹ und Isobergapten⁶³.

⁶¹ P. KARRER, A. GLATTFELDER u. F. WIDMER, *Helv. chim. Acta* **3** (1920) 541. — P. KARRER, A. RUDLINGER, A. GLATTFELDER u. L. WAITZ, *Helv. chim. Acta* **4** (1921) 718. — D. B. LIMAYE, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **65** (1932) 375. — J. N. RAY, S. S. SILOOJA u. V. R. VAID, *J. chem. Soc. London* **1935** 813. — M. YAMASHITA, *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. [1]* **24** (1935) 202; *Chem. Zbl.* **1936**, I, 337. — K. W. MERZ u. J. HOTZEL, *Arch. Pharm.* **274** (1936) 292.

⁶² E. SPÄTH u. M. PAILER, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **69** (1936) 767.

⁶³ F. WESSELY u. E. NADLER, *Mh. Chem.* **60** (1932) 141.

Die für das altbekannte⁶⁴ Pimpinellin angenommene Konstitution eines Naphthalinderivates⁶⁵ konnte WESSELY als unrichtig erweisen. Da sowohl Pimpinellin als auch Isopimpinellin bei der Oxydation durch alkalisches H_2O_2 Furan-2.3-dicarbonsäure gaben⁴⁹, war das Vorhandensein eines Furanringes außer Zweifel gestellt. Bei der aufspaltenden Methylierung der Hydrierungsprodukte der beiden Cumarine trat die gleiche Methyläthersäure auf. Dieser Befund, die Bruttoformeln und das Vorhandensein von je 2 Methoxylresten erlaubte die Aufstellung von 2 Isomerenpaaren für diese Naturstoffe. Die Auswahl gab die Reduktion und Methylierung des von THOMS⁵⁹ aus Bergapten und Xanthotoxin dargestellten Chinons. Diese Reaktion lieferte einen Dimethyläther, der mit Isopimpinellin identisch war, wodurch für das Pimpinellin nur mehr die angeführte Formel übrig blieb.



Da der dritte, von WESSELY entdeckte, Inhaltsstoff der Radix Pimpinellae, das Isobergapten, bei der aufspaltenden Methylierung seines Dihydroproduktes die gleiche Dihydro-methyläthersäure lieferte wie das Bergapten, da er ferner die gleiche Bruttoformel besaß und wie dieses eine Methoxylgruppe hatte, war auch die Konstitution des Isobergaptens bestimmt⁶³. Wir werden demnächst zusammen mit F. WESSELY über die Synthese dieser Verbindungen berichten.

⁶⁴ R. BUCHHEIM, Arch. Pathol. 1872, 37; Wittsteins Vierteljahrschr. 22 (1873) 481.

⁶⁵ J. HERZOG u. V. HÄNCU, Arch. Pharm. 246 (1908) 402.

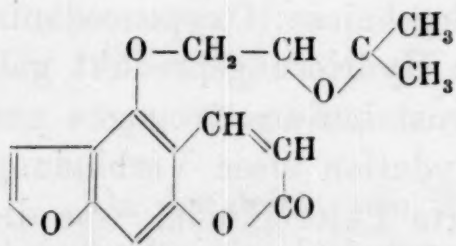
Bei sorgfältiger Aufarbeitung genügender Mengen Meisterwurz erhält man neben den schon genannten Inhaltsstoffen Osthol und Ostruthin außerdem noch Oxypeucedanin, Ostruthol, Imperatorin und Isoimperatorin. Man darf aber annehmen, daß noch andere ähnliche Stoffe in der Meisterwurz enthalten sind.

Das Oxypeucedanin ist schon seit fast 100 Jahren bekannt. Damals hat es ERDMANN³⁴ aus Peucedanum officinale, das gleichfalls eine Umbellifere ist, neben dem Peucedanin isoliert und es fälschlich als Oxydationsprodukt des Peucedanins angesehen und benannt. Erst 1875 wurde das Oxypeucedanin auch in der Meisterwurz, und zwar reichlich, aufgefunden³⁵. Die Analyse wurde von verschiedenen Autoren vorgenommen, doch hat erst BUTENANDT³⁶ im Jahre 1932 die richtige Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_6$ erkannt, die ich bestätigte⁶⁶. HERZOG und KROHN haben die Lactonnatur des Oxypeucedanins festgestellt³⁵, welches BUTENANDT als Cumarin formulierte. HERZOG und KROHN haben schließlich noch ein Hydrat des Oxypeucedanins und daraus durch Wasserabspaltung ein Isooxypeucedanin dargestellt. Für den Zusammenhang zwischen Oxypeucedanin, Oxypeucedaninhydrat und Isooxypeucedanin nahm BUTENANDT³⁶ im Oxypeucedanin eine Doppelbindung in Nachbarschaft zu einer Hydroxylgruppe an, während im Isooxypeucedanin eine Ketogruppe vorhanden ist. Außerdem glaubte BUTENANDT, die Anwesenheit einer Methylendioxygruppe nachgewiesen zu haben, und stellte für das Oxypeucedanin eine Konstitutionsformel auf, die in wesentlichen Punkten von der tatsächlichen abweicht³⁶.

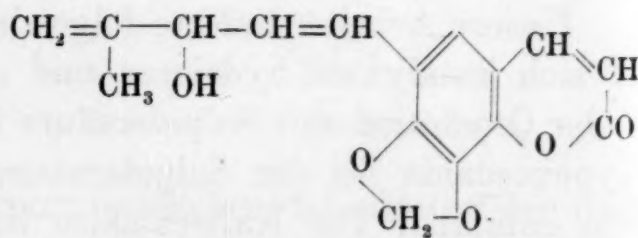
Unsere Arbeit⁶⁶ lieferte folgende Ergebnisse: Oxypeucedanin ließ sich katalytisch hydrieren und sein Hydrierungsprodukt gab bei der Oxydation mit Salpetersäure Bernsteinsäure, wogegen aus Oxypeucedanin bei der Salpetersäureoxydation diese Verbindung nicht entstand. Die Kalischmelze lieferte Phloroglucin, was die Annahme von BUTENANDT, daß das Oxypeucedanin ein Derivat des Pyrogallols sei und eine Methylendioxygruppe enthalte, unmöglich machte. Unsere ZEREWITINOFF-Bestimmung des Oxypeucedanins bewies, daß das Oxypeucedanin keinen aktiven Wasserstoff, also auch keine Hydroxylgruppe besitzen konnte. Zwei Sauerstoffatome waren im Lactonring vorhanden, die restlichen mußten, da auch Ketonreaktionen negativ verliefen, in Form von Äthersauerstoffatomen anwesend sein. Da wir die Möglichkeit in

⁶⁶ E. SPÄTH u. K. KLÄGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 66 (1933) 914.

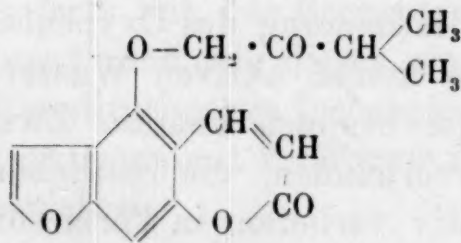
Betracht zogen, daß eines davon in einem Furanring vorhanden sei, oxydierten wir mit H_2O_2 in alkalischer Lösung und erhielten Furan-2.3-dicarbonsäure, womit diese Annahme bewiesen war. Wir haben uns überzeugt, daß nicht etwa der Cumarinring durch eine an sich durchaus denkbare Ringverengung Veranlassung zur Bildung der Furan-2.3-dicarbonsäure gibt, indem wir einen Versuch mit Umbelliferon durchführten, der aber negativ verlief. Oxypeucedanin mußte demnach ein Furocumarinderivat sein. Eine weitere Aufklärung brachte die Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure auf Oxypeucedanin. Hierbei entstand eine phenolische Verbindung, die bei der Methylierung Bergapten lieferte. Damit war das genannte Phenol als Bergaptol⁶⁰ erkannt und es war zu erwarten, daß an der phenolischen Hydroxylgruppe der noch fehlende Rest mit 5 C-Atomen gebunden ist. Dieser Rest ist es, der bei der CrO_3 -Oxydation Aceton gibt und für die Bildung des Oxypeucedaninhydrates und des Isooxypeucedanins verantwortlich gemacht werden muß. Da die letztgenannte Verbindung ein Keton war und bei der Oxydation mit H_2O_2 Isobuttersäure lieferte, konnte die Seitenkette des Ketons nur eine Konstitution haben, nämlich $-\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Für das Oxypeucedaninhydrat war, da es bei der Wasserabspaltung Isooxypeucedanin lieferte, die untenstehende Formel anzunehmen. Schließlich war im Oxypeucedanin, das kein reaktionsfähiges Wasserstoffatom hat und unter milden Bedingungen nicht acetylierbar ist, eine Äthylenoxydbindung und damit folgende Formel anzunehmen:



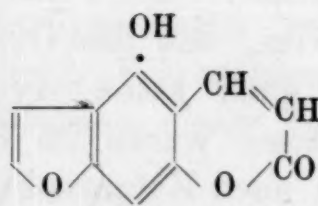
Oxypeucedanin (Späth, 1933)



Oxypeucedanin (Butenandt, 1932)



Iso-oxypeucedanin



Bergaptol

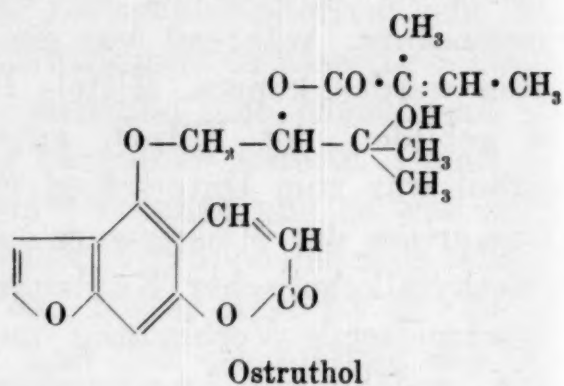
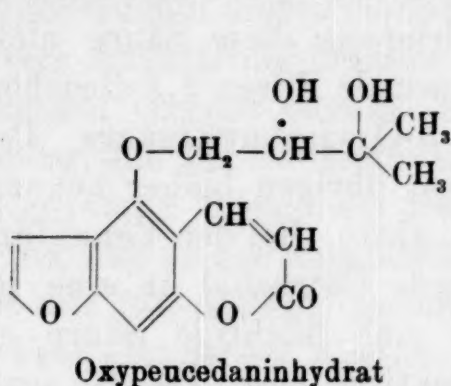
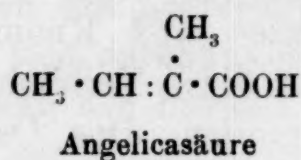
⁶⁰ E. SPÄTH u. A. v. CHRISTIANI, Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 1150.

Diese Formel wurde durch die Teilsynthese des Oxypeucedanins aus Isoimperatorin weiter bewiesen³⁷.

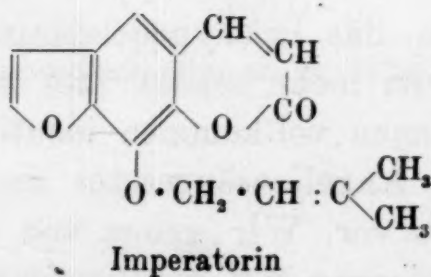
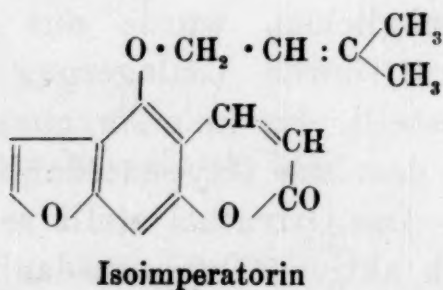
Ein weiterer Inhaltsstoff der Meisterwurz ist das Ostruthol. Es besitzt nach den Arbeiten von HERZOG und KROHN³⁵ die Bruttoformel $C_{24}H_{24}O_8$, während wir³⁷ für diese Verbindung die Zusammensetzung $C_{21}H_{22}O_7$ feststellen konnten. Das Ostruthol gab nach der Hydrierung bei der Oxydation mit Salpetersäure Bernsteinsäure, während vor der Hydrierung diese Säure nicht erhalten werden konnte. Mittels H_2O_2 wurde Furan-2.3-dicarbon-säure gebildet, mit $KMnO_4$ entstand α -Oxyisobuttersäure. Das Ostruthol war zum Unterschied von den übrigen bisher bekannten Cumarinen der Meisterwurz optisch aktiv. Bei der Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge wurde Ostruthol in eine bei 131° schmelzende Verbindung und in eine flüchtige Säure gespalten, welche mit Angelicasäure identisch war. Da das erste Spaltstück die Zusammensetzung $C_{16}H_{16}O_6$ aufwies, wurde die Bruttoformel scharf bewiesen. Bei der Einwirkung von Eisessig und Schwefelsäure auf die bei 131° schmelzende Verbindung entstand wie beim Oxypeucedanin Bergaptol und daraus durch Methylierung Bergapten. Damit war bewiesen, daß Oxypeucedanin und Ostruthol wenigstens in einem Teil ihres Aufbaues weitgehende Ähnlichkeit besitzen, ja es schien sogar zunächst wahrscheinlich, daß die aus Ostruthol erhaltene Verbindung $C_{16}H_{16}O_6$ mit dem bei 134° schmelzenden Oxypeucedaninhydrat identisch wäre. Tatsächlich ergab eine Mischprobe keine Erniedrigung des Schmp., doch unterschied sich das Oxypeucedaninhydrat aus dem optisch aktiven Ostruthol von dem aus dem inaktiven Oxypeucedanin bereiteten dadurch, daß es optisch aktiv war. Um eine einwandfreie Identifizierung zu ermöglichen, wurde aus dem optisch aktiven Oxypeucedaninhydrat durch Umlagerung das Keton, das Isooxypeucedanin, dargestellt, das kein Asymmetriezentrum mehr besitzt und nun mit dem aus Oxypeucedanin gewonnenen vollkommen identisch ist. Das Ostruthol stellt sonach einen Angelicasäureester des optisch aktiven Oxypeucedaninhydrates vor. Wir geben von den beiden Möglichkeiten derjenigen den Vorzug, bei welcher das sekundäre Hydroxyl verestert und das tertiäre frei ist³⁷.

Die von uns in der Meisterwurz entdeckten Naturstoffe Imperatorin³⁶ und Isoimperatorin³⁷ wiesen die gleiche Bruttoformel, nämlich $C_{16}H_{14}O_4$, auf, unterschieden sich also vom Oxy-

peucedanin durch den Mangel eines O-Atomes. Sie waren optisch inaktiv, enthielten kein methylierbares oder acetylierbares Hydroxyl und gaben bei der Bestimmung von ZEREWITINOFF kein Methan. Sie



zeigten durchaus das Verhalten von Cumarinen. Mit H_2O_2 entstand Furan-2.3-dicarbonsäure. Durch Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure wurden 2 Verbindungen erhalten; ein flüchtiger, ungesättigter Stoff, der nach der Hydrierung eine Verbindung gab, die durch Veresterung mit Trinitrobenzoesäure als Isoamylalkohol identifiziert wurde, und daneben aus jedem ein Phenol von der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_4$. Das aus dem Isoimperatorin erhaltene erwies sich als Bergaptol, wie die Methylierung zum Bergapten zeigte. Da das Phenol aus Imperatorin durch Methylierung in Xanthotoxin überging, nannten wir es Xanthotoxol. Aus diesen Umsetzungen geht die Konstitution des Isoimperatorins und des Imperatorins klar hervor.

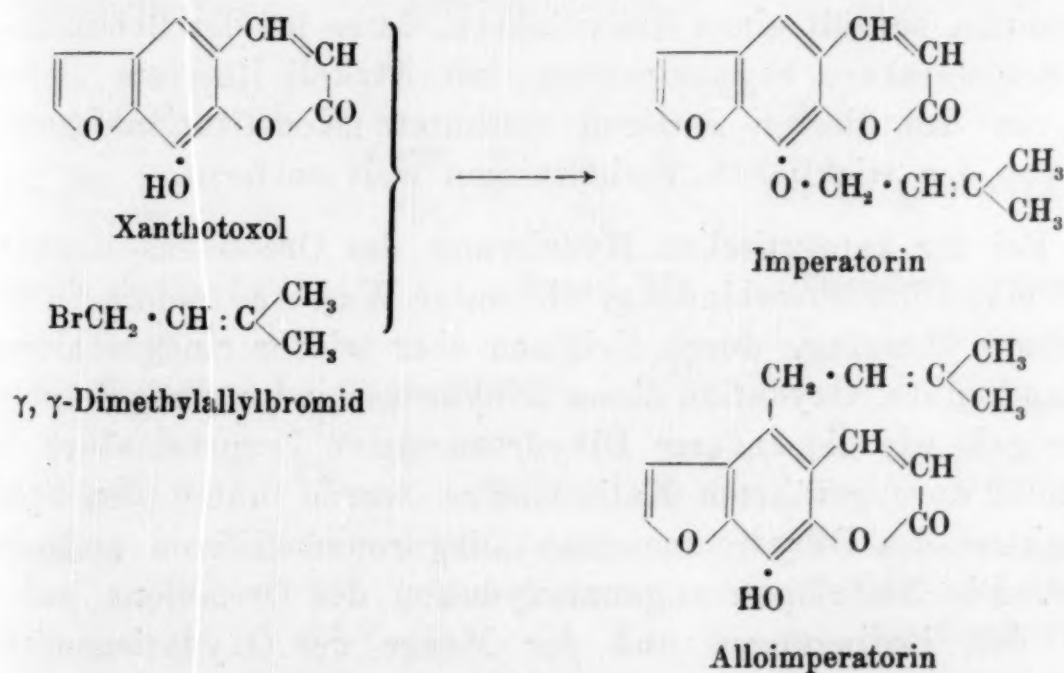


Das Isoimperatorin unterscheidet sich also vom Oxypeucedanin nur dadurch, daß an Stelle des Äthylenoxydringes eine Doppelbindung vorhanden ist. Es war daher zu hoffen, daß durch Einwirkung von Benzopersäure auf Isoimperatorin Addition von

Sauerstoff an die Doppelbindung und Bildung von Oxypeucedanin eintreten werde. Diese Umsetzung³⁷ verlief glatt und gab eine Verbindung, die mit dem natürlichen Oxypeucedanin identisch war. Vielleicht tritt auch in der Pflanze eine ähnliche Reaktion durch Persäuren oder durch Autoxydation des Isoimperatorins ein. Es ist denkbar, daß Imperatorin und Isoimperatorin aus den Phenolen durch Einwirkung von Isopren gebildet werden.

Auch Imperatorin gab ein ähnliches Oxy-imperatorin⁶⁸, das übrigens auch in der Meisterwurz vorhanden sein dürfte. Jedenfalls zeigen die Meisterwurzlactone eine ähnliche Variationsfreudigkeit wie etwa die Opium- oder Cacteenalkaloide.

Wir haben auch eine Synthese des Imperatorins ausgeführt⁶⁸. Ausgehend von dem uns synthetisch zugänglichen Xanthotoxol wurde in dissoziierenden Lösungsmitteln die Umsetzung des Natriumsalzes mit γ , γ -Dimethylallylbromid vorgenommen, wobei Imperatorin erhalten wurde. Wie der Naturstoff ging auch dieses bei der Destillation bei schlechterem Hochvakuum in ein Isomeres, das Alloimperatorin über, für welches die untenstehende Konstitution exakt festgestellt werden konnte³⁶. Es wandert also der ungesättigte Rest vom Sauerstoff an den Benzolkern in p-Stellung und gibt dabei ein phenolisches Produkt.



Wir haben gesehen, daß häufig in einem Pflanzenmaterial mehrere Cumarine vorhanden sind und daß sie zumeist nur mit großen Schwierigkeiten voneinander völlig getrennt werden können.

⁶⁸ E. SPÄTH u. H. HOLZEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 68 (1935) 1123.

Um solche mühsame Arbeiten anzuregen und vielleicht auch zu erleichtern, haben wir die Wurzel von *Heracleum Sphondylium* auf ihre Cumarine möglichst quantitativ geprüft⁶⁹. Wir erhielten insgesamt 1'32% an Cumarinen; davon wurden 1'10% in kristallisierter Form völlig rein isoliert, u. zw.: 0'49% Pimpinellin, 0'23% Isopimpinellin, 0'10% Isobergapten, 0'23% Sphondylin und 0'05% Sphondin. Die beiden letzteren, bisher unbekannten Stoffe haben die Bruttoformel des Bergaptens und besitzen wie dieses eine Methoxylgruppe. Sie sind Furocumarine mit noch nicht ermittelter Konstitution. Während in den Samen dieser Pflanze Bergapten vorhanden ist⁵⁶, enthält die Wurzel keine merkliche Menge dieser Verbindung.

Natürliche, im Furankern substituierte Furocumarine.

Zu dieser interessanten Gruppe der natürlichen Furocumarine zählt vor allem das Peucedanin. Es wurde 1833 von SCHLATTER⁷⁰ im Wurzelstock von *Peucedanum officinale* entdeckt und von mehreren Forschern^{33, 34, 71, 72} untersucht. Diese fanden, daß es unter Abspaltung einer Methylgruppe leicht zu einer kristallisierten Verbindung, Oreoselon, verseift wird. Die Rückmethylierung des Oreoselons zum Peucedanin ist bisher nicht gelungen. Peucedanin enthält einen Resorcinkern, da es bei der Behandlung mit Salpetersäure Styphninsäure, mit Ätzkali Resorcin liefert. Die von den älteren Autoren vermutete Konstitutionsformel⁷² war von den wirklichen Verhältnissen weit entfernt.

Bei der katalytischen Hydrierung des Oreoselons bekamen wir³⁹ eine Dihydroverbindung, die unter Wasseraufnahme in eine Oxysäure überging, durch Erhitzen aber wieder ringgeschlossen werden konnte. Oxydation dieser Dihydroverbindung mit Salpetersäure gab wie die anderer Dihydrocumarine Bernsteinsäure, bei der mild durchgeführten Kalischmelze wurde unter den Spaltprodukten des Dihydrooreoselons Dihydroumbelliferon aufgefunden⁷³. Die Kaliumpermanganatoxydation des Oreoselons gab je nach den Bedingungen und der Menge des Oxydationsmittels

⁶⁹ E. SPÄTH u. A. F. J. SIMON, Mh. Chem. 67 (1936) 344.

⁷⁰ C. H. SCHLATTER, Liebigs Ann. Chem. 5 (1833) 201.

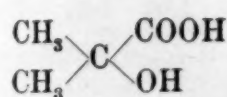
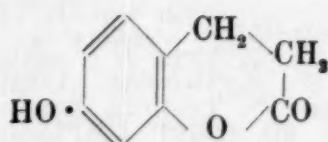
⁷¹ A. JASSOY u. P. HAENSEL, Arch. Pharm. 236 (1898) 662. — M. POPPER, Mh. Chem. 19 (1898) 268.

⁷² H. HLASIWETZ u. H. WEIDEL, Liebigs Ann. Chem. 174 (1874) 76.

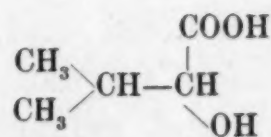
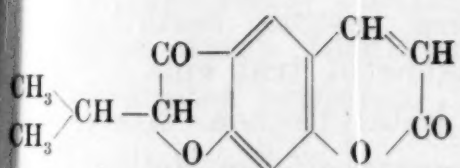
⁷³ E. SPÄTH u. K. KLÄGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 66 (1933) 749.

α -Oxyisobuttersäure oder α -Resodicarbonsäure, welche, wie wir feststellten, die 2.4-Dioxybenzol-1.5-dicarbonsäure vorstellt. Diese Ergebnisse bewiesen, daß im Oreoselon das Gerüst des Umbelliferons (7-Oxycumarins) vorhanden ist, welches an der Stelle 6 eine aus 5 Kohlenstoffatomen bestehende Seitenkette trägt. Dieselbe konnte die Struktur $-\text{CO}-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ besitzen. Da das

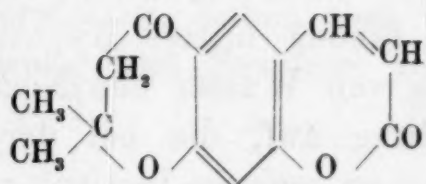
Phenolhydroxyl des Umbelliferons im Oreoselon nicht als solches vorhanden ist, mußte man annehmen, daß es durch den in 6 befindlichen Rest ätherartig abgebunden ist. Hiefür waren 2 Formeln möglich; die eine enthielt einen substituierten Furanring, die zweite, Formel III, einen ebenfalls möglichen Sechsring. Die Entscheidung brachte eine sehr vorsichtige Oxydation⁷³ des Oreoselons mit KMnO_4 , wobei die α -Oxyisovaleriansäure aufgefunden wurde. Es mußte also in α -Stellung zur CO-Gruppe der Seitenkette ein Sauerstoffatom vorhanden sein, was nur mit der erstgenannten Formel in Einklang steht.

 α -Oxyisobuttersäure

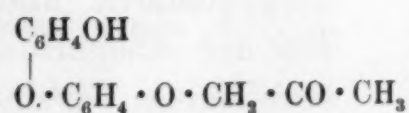
Dihydroumbelliferon

 α -Oxyisovaleriansäure

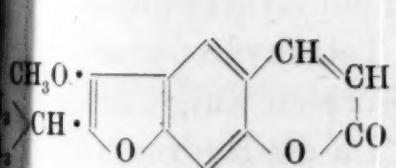
Oreoselon (Späth, 1931)



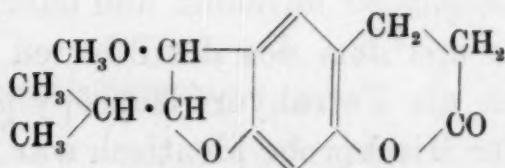
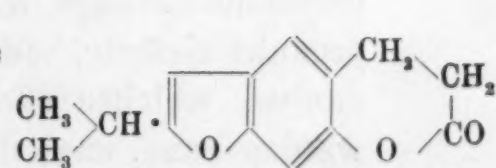
Formel III



Peucedanin (Hlasiwetz, 1874)



Peucedanin

Tetrahydro-
peucedaninWasserabspaltungsprodukt aus
Tetrahydropeucedanin (Isopropyl-
dihydropsoralen)

Peucedanin stellt nach den Analysenergebnissen den Methyläther des Oreoselons vor. An Hand der von uns ermittelten Formel des Oreoselons ist ein solcher Äther nur möglich, wenn das Oreoselon in der Enolform reagiert. Wir schreiben daher dem Peucedanin die obenstehende Formel zu; diese erklärt die sehr

leichte Verseifbarkeit des Peucedanins zum Oreoselon, die bekanntlich auch bei anderen Enoläthern zu beobachten ist. Das Peucedanin nimmt der angenommenen Formel gemäß bei der katalytischen Hydrierung 4 H-Atome auf unter Bildung einer Verbindung, des nicht isolierten Tetrahydropeucedanins, welche bei der Hochvakuumdestillation Methylalkohol abspaltet, wobei ein echter Furankern entsteht. Das Peucedanin ist also ein Furocumarin, das im Furanring eine Isopropylgruppe und einen Methoxylrest trägt. Wir hoffen, daß unsere synthetischen Versuche die ermittelten Formeln bald bestätigen werden, müssen aber zugeben, daß hier besondere Schwierigkeiten vorliegen. Auch YAMASHITA hat bisher seine Bemühungen betreffs einer Oreoselonsynthese⁷⁴ nicht erfolgreich abschließen können.

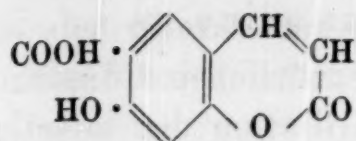
Wir stellten des weiteren fest, daß noch mehrere der bereits bekannten, aber noch nicht vollkommen untersuchten Naturstoffe in die Gruppe der Cumarine gehören. So fand ARIMA⁷⁵ in der japanischen Droge *Peucedanum decursivum* („Nodake“) das Glucosid Nodakenin, das bei der Spaltung in Glucose und Nodakenetin, $C_{14}H_{14}O_4$, zerfällt. Da bei der milden Oxydation dieses Aglucons Umbelliferon-6-carbonsäure entstand, gelangte ARIMA zu einer Partialformel, welche uns die nahe Verwandtschaft der Verbindung mit Oreoselon nahelegen schien. Wir⁷⁶ haben daher die Untersuchung des Nodakenetins aufgenommen und fanden unsere Hypothese bestens bestätigt. Bei der Abspaltung von Wasser aus Nodakenetin trat eine kristallisierte Verbindung auf, die bei der katalytischen Mikrohydrierung nach der an meinem Institut ausgearbeiteten Methode von H. BRETSCHNEIDER und G. BURGER⁷⁷ die für 2 Doppelbindungen berechnete Menge Wasserstoff aufnahm und dabei ein Hydrierungsprodukt lieferte, das mit dem des destillierten Tetrahydropeucedanins, welches auch als Tetrahydro-isopropylpsoralen aufgefaßt werden kann, nach der Mischprobe identisch war. Da die Hydroxylgruppe des Nodakenetins nach ihrem ganzen Verhalten weder sekundär noch tertiär, sondern nur primär sein kann, ergab sich uns folgende Konstitution des Nodakenetins⁷⁶:

⁷⁴ M. YAMASHITA, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. [1] 24 (1935) 205; Chem. Zbl. 1936, I, 338.

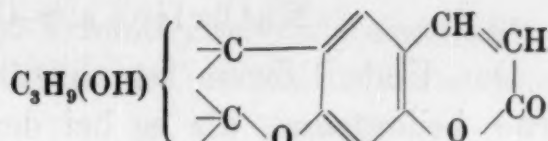
⁷⁵ J. ARIMA, Bull. chem. Soc. Japan 4 (1929) 16, 113; Chem. Zbl. 1929, I, 1698, II, 752.

⁷⁶ E. SPÄTH u. P. KAINRATH, Ber. dtsch. chem. Ges. 69 (1936) 2062.

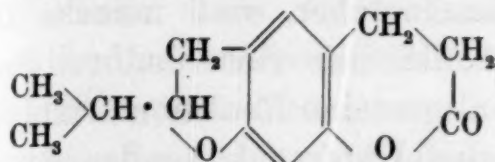
⁷⁷ H. BRETSCHNEIDER u. G. BURGER, noch nicht publiziert.



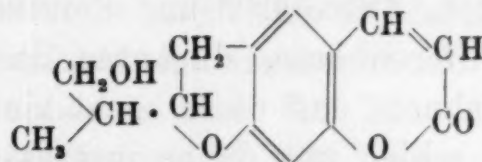
Umbelliferon-6-carbonsäure



Nodakenetin (Arima, 1929)



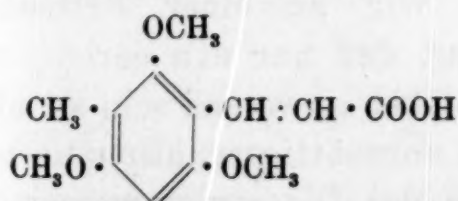
Hydrierungsprodukt des destillierten Tetrahydropেucedanins (Isopropyl-tetrahydropেoralen)



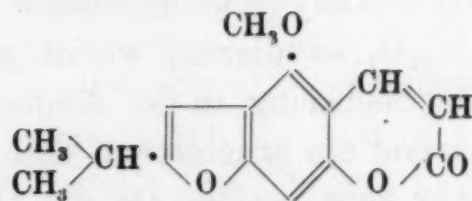
Nodakenetin (Späth, 1936)

Bei der Untersuchung einer von GORDIN⁷⁸ aus Xanthoxylon americanum gewonnenen Verbindung gelangte ROBERTSON⁷⁹, der sie Xanthoxyletin benannt hat, zu einem Abbauprodukte, das mit 2.4.6-Trimethoxy-3-methylzimtsäure identisch war. Da unter den Oxydationsprodukten des Xanthoxyletins Aceton und α -Oxyisobuttersäure aufgefunden wurden, hat ROBERTSON für den Naturstoff die Formeln IV und V in Betracht gezogen, welche unserer vor 5 Jahren bewiesenen Struktur des Peucedanins sehr nahe stehen.

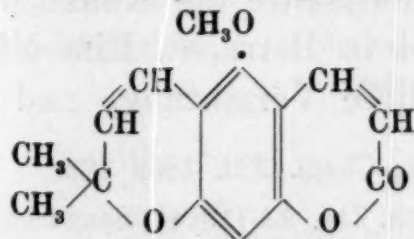
In der Lopez-Rinde (Wurzelrinde von *Toddalia aculeata*, Rutaceae) fanden DEY und PILLAY^{79a} ein optisch aktives Lacton $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_6$, das alle Eigenschaften eines Cumarins zeigte. Die Autoren schrieben dieser Verbindung, die sie Toddalolacton nannten, die untenstehende Partialformel zu, haben aber ihre Annahme noch nicht durch Identifizierung und Synthese irgend eines Abbauproduktes bewiesen.



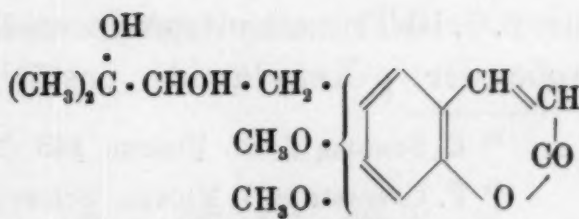
2.4.6-Trimethoxy-3-methylzimtsäure



Formel IV



Formel V



Toddalolacton

⁷⁸ H. M. GORDIN, J. Amer. chem. Soc. 28 (1906) 1649. — E. STAPLES, Amer. J. Pharm. 1829, 163.

⁷⁹ J. C. BELL, A. ROBERTSON u. T. S. SUBRAMANIAM, J. chem. Soc. London 1936, 627.

^{79a} B. E. DEY u. P. P. PILLAY, Arch. Pharm. 271 (1933) 477; 273 (1935) 223.

Natürliche β -Oxycumarine.

Das Umbelliferon ist unter den natürlichen Cumarinen insoferne bedeutsam, als es bei der Destillation der meisten Umbelliferenharze entsteht^{18, 80}, wovon es auch seinen Namen herleitet. ZWENGER¹⁸ und SOMMER⁸⁰ fanden aber, daß manche Umbelliferenharze, darunter das Ammoniacum, sich dadurch auszeichnen, daß diese sonst ziemlich allgemeine Reaktion ausbleibt. Es schien uns daher interessant, eine Untersuchung des Ammoniakharztes auszuführen. CASPARIS hat aus diesem Harz eine kristallisierte Verbindung, das Ammoresinol, erhalten⁸¹, das TSCHIRCH⁸² als Protoresin auffaßt, d. h. als einen Harzkörper, der noch dem Zustande entspricht, in dem er in der Pflanze gebildet wurde und bei der Verwundung austrat. KUNZ, WEIDLE und FISCHER⁸³ stellten einige Irrtümer der älteren Bearbeiter, welche auch eine Konstitutionsformel in Vorschlag gebracht hatten, richtig, gelangten aber selbst nicht bis zur Aufstellung eines Strukturbildes. Wir⁸⁴ fanden zunächst, daß die Verbindung der von KUNZ, WEIDLE und FISCHER bevorzugten Zusammensetzung $C_{24}H_{30}O_4$ entsprach und tatsächlich 3 glatt hydrierbare Doppelbindungen besaß; wie diese Autoren fanden wir eine alkoholische und eine phenolische Hydroxylgruppe, aber keinen Methoxylrest. Als Oxydationsprodukt konnten wir die β -Resorcylsäure bestätigen, eine für γ -Resorcylsäure gehaltene Abbausäure erkannten wir jedoch im Gegensatz zu CASPARIS und zu KUNZ, WEIDLE und FISCHER als 4-Acetoxy-2-oxybenzoesäure. Das Diacetylhexahydroammoresinol konnten wir zu einer Fettsäure $C_{17}H_{34}O_2$ oxydieren, womit gezeigt war, daß nur ein carbocyclischer Sechsring in der Ammoresinolmolekel anwesend sein konnte, während ein erheblicher Teil derselben ungesättigter, aliphatischer Natur sein mußte. Da die Ozonisation des Diacetylammoresinols Methylheptenon ergab, kam für die Fettsäure die Konstitution der 2.6.10-Trimethyltetradecansäure-14 in Betracht. Eine Mischprobe der p-Xenylamide bestätigte diese Vermutung, und der

⁸⁰ C. SOMMER, Arch. Pharm. 148 (1859) 1; Chem. Zbl. 1859 369.

⁸¹ P. CASPARIS u. I. MICHEL, Schweiz. Apoth. Ztg. 62 (1924), Sonderbeilage, 33; Chem. Zbl. 1925 I, 987; Pharm. Acta Helv. 3 (1928) 25, 41; Chem. Zbl. 1928 II, 902.

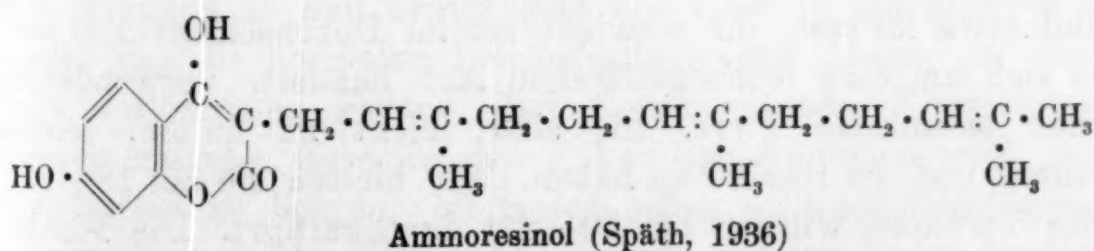
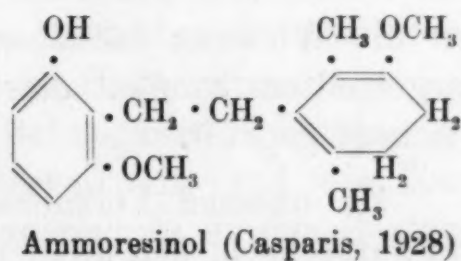
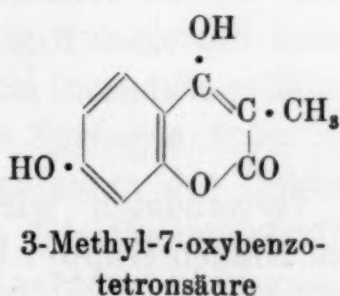
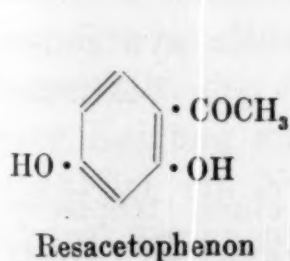
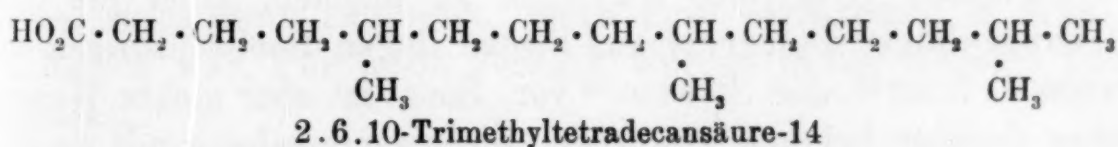
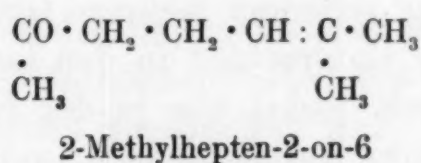
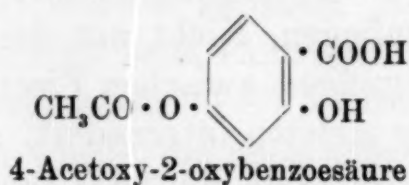
⁸² A. TSCHIRCH u. E. STOCK, Die Harze, Berlin (BORNTAEGER) 1933.

⁸³ K. KUNZ, H. WEIDLE u. K. FISCHER, J. prakt. Chem. [2] 141 (1934) 350.

⁸⁴ E. SPÄTH, A. F. J. SIMON u. J. LINTNER, Ber. dtsh. chem. Ges. 69 (1936) 1656.

Aufbau der Säure zum 2.6.10-Trimethylpentadecanon-14⁸⁵, das durch sein Semicarbazon charakterisiert wurde, stützte unseren Befund weiter.

Das Verhalten des Ammoresinolmethyläthers legte das Vorhandensein eines Lactonkomplexes nahe; Sicherheit darüber brachte die Zersetzung des Ammoresinols im Hochvakuum bei 200—230°, bei der neben Resacetophenon eine bei 304—305° schmelzende, schön kristallisierte Verbindung C₁₀H₈O₄ entstand, die durch Synthese einiger in Betracht kommender Stoffe als 3-Methyl-7-oxybenzotetronsäure oder 3-Methyl-4.7-dioxycumarin erkannt wurde. Es lag also auch dem Ammoresinol überraschender Weise nicht nur der Cumarin-, sondern sogar der Umbelliferonkomplex zu Grunde. Wir waren daher imstande, die Konstitution des Ammoresinols durch die unten abgedruckte Formel wiederzugeben. Die Doppelbindung des Benzotetronsäurerestes ist, wie wir durch Modellversuche feststellen konnten, nur schwierig katalytisch hydrierbar.



⁸⁵ F. G. FISCHER u. K. LÖWENBERG, Liebigs Ann. Chem. 464 (1928) 69. — R. WILLSTÄTTER, O. SCHUPPLI u. E. W. MAYER, Liebigs Ann. Chem. 418 (1919) 144.

Unter den in der Natur vorkommenden Derivaten des 7-Oxycumarins bietet das Ammoresinol auch noch dadurch Interesse, daß es zu dem Osthol (5 C-Atome, 1 Verzweigung, 1 Doppelbindung in der Seitenkette) und zum Ostruthin (10 C-Atome, 2 Verzweigungen, 2 Doppelbindungen in der Seitenkette) in der Weise in Beziehung steht, daß die Seitenkette des Ammoresinols 15 C-Atome, 3 Verzweigungen und 3 Doppelbindungen besitzt. Die Seitenketten dieser 3 Naturstoffe stehen dabei in ganz verschiedenen Stellen des Umbelliferonkomplexes, nämlich in 8 bzw. 6 bzw. 3. Der Aufbau dieser Seitenketten aus Isopren-molekeln darf als sehr wahrscheinlich angenommen werden.

Wirkung von Cumarinen auf Fische.

Gemeinsam mit FRIEDRICH KUFFNER.

Fische gehören zu den Tieren, welche nur in verhältnismäßig wenig Fällen zur Prüfung der Einwirkung chemischer Stoffe auf den lebenden Organismus Verwendung gefunden haben. Hiefür scheinen mehrere Gründe vorzuliegen. Nicht nur der sehr große Unterschied in den Lebensbedingungen zwischen Fisch und Mensch, wobei uns ja der letztere am meisten interessiert, spielt hier eine Rolle, sondern auch die Schwierigkeit, über das Befinden eines Fisches verlässliche Aussagen zu machen. Über die Giftwirkung einiger Cumarine auf Fische liegen Beobachtungen von PRIESS⁵⁷, ROST⁵⁵ und SIEBURG⁵⁶ vor. Sonst ist aber nichts Wesentliches darüber bekannt geworden. Im Zusammenhang mit unseren rein chemischen Arbeiten über die natürlichen Cumarine haben wir die Wirkung derselben und die einer Reihe von synthetisch dargestellten Stoffen dieser Körperklasse auf eine bestimmte Fischart geprüft.

Zu unseren Versuchen verwendeten wir einen tropischen Süßwasserfisch, den unter dem Namen Guppyi bekannten *Lebistes reticulatus*. Diese schönen Tierchen messen im ausgewachsenen Zustand etwa 25 mm, ihr Gewicht ist im Durchschnitt 130 mg. Da es sich um eine lebendgebärende Art handelt, verwendeten wir nur männliche Tiere. Sie sind leicht zu halten, leicht zu züchten und im Handel zu haben. Wir hielten sie bei 18—23° und die Versuche wurden bei 20—22° durchgeführt. Die Fische wurden in größeren, z. T. beschatteten Aquarien von 15—20 Liter

⁵⁶ E. SIEBURG, Biochem. Z. 113 (1921) 176.

Inhalt gehalten, durch Sand, Grünpflanzen, Luftzufuhr und Fütterung mit sogenannten Wasserflöhen für ihr Wohlbefinden gesorgt. Diese Fische sind gesellig und verträglich, so daß wir über 50 in einem Vorratsbehälter lassen konnten. Für die Versuche mit den Cumarinen dienten kleine Aquarien, gleichfalls ganz aus Glas ohne Metallteile, aber ohne Sand und Pflanzen, um eventuelle Adsorption zu vermeiden. Die Tiere vertragen, wie durch Versuche festgestellt wurde, ohne jede Störung das Überführen von einem Aquarium in ein anderes durch ein kleines Netz, selbst wenn dies mehrfach wiederholt wird. Sie vertragen ferner den Zusatz von 0·5 % Äthylalkohol zum Wasser ohne Gleichgewichtsstörung, zeigen beim Einsetzen in diese Flüssigkeit anfänglich wohl erhöhte Lebhaftigkeit, die sich aber bald wieder verliert. Während der Versuche wurde nicht gefüttert, die Tiere können tagelang ohne Schaden zu nehmen fasten.

Die zu prüfenden Cumarine sind fast ausnahmslos in Wasser sehr schwer löslich, so daß nur geringe Konzentrationen verwendet werden konnten. Sie wurden zumeist in soviel Alkohol gelöst, daß beim Eintragen in die gewählte und gemessene Menge Leitungswasser (1—1·5 Liter) eine Alkoholkonzentration von 0·5 % erzielt wurde, die nach unseren Versuchen unschädlich war. Diese Alkoholmenge wurde, um besser vergleichbare Resultate zu erhalten, auch dann zugesetzt, wenn eine Verbindung in Wasser gut löslich war. Für jeden Versuch wurden in der Regel 3 Tiere eingesetzt.

Die Erscheinungen, welche die Tiere zeigten, waren recht mannigfaltig. Häufig wurde zunächst das Auftreten einer Erregung festgestellt, die sich in raschem Hin- und Herschwimmen und in einer Neigung zum Springen äußerte. Bei wirksamen Stoffen trat allmählich ein Nachlassen der Lebhaftigkeit ein und die Tiere zeigten beginnende Gleichgewichtsstörungen. In diesem Zustand tritt noch keine dauernde Schädigung der Fische ein. Bricht man den Versuch ab und bringt man die Tiere in ein anderes Aquarium, das die normalen Lebensbedingungen bietet, so sind sie bald vollkommen gesund. Bei fortschreitender Einwirkung beginnen manche Tiere in den Ecken der Aquarien wild mit der Kopfspitze zu bohren, oft treten schon schwere Gleichgewichtsstörungen auf. Das Tier geht zumeist auf den Boden des Gefäßes und verfällt in ziemlich Ruhe. Zunächst liegt es mehr oder weniger seitlich, später in vollkommener Seitenlage oder auf dem

Rücken. Die Bewegungen des Mundes und der Kiemen werden ruck- und krampfartig, manche Tiere schwimmen noch herum, teils in Seiten-, teils in Rückenlage. Bei Anwesenheit von manchen Stoffen ist das Schwimmen ausgesprochen ruckartig. Schließlich tritt Ruhe in Seiten- oder Rückenlage ein, bis das Aufhören der Atem- und Mundbewegungen den Exitus anzeigt. Doch sind auch hier Täuschungen möglich. In manchen Lösungen sehen die Tiere wie tot aus, reagieren aber auf Klopfen oder Berühren sehr lebhaft. Als tot wurden solche Tiere betrachtet, die nach dem Übertragen in reines Wasser nach 1—2 Stunden kein Lebenszeichen mehr gaben und meist ein charakteristisches Ausbleichen der Färbung zeigten. Die von uns untersuchten Fische hatten in vielen Lösungen der Cumarine oft in wenigen Sekunden eine starke dunkle Färbung der Schwanzflosse, dunkle Netzzeichnung des Körpers oder Schwarzfärbung entlang des Rückgrates.

Einige einfache Lactone von nicht cumarinartigem Charakter zeigten eine nur relativ geringe Wirkung auf Fische. So führte das Valerolacton (Lacton der γ -Oxy-n-valeriansäure) in 1/100-molarer Lösung, also in der recht hohen Konzentration 1 g:1000 g, erst nach 3 Stunden zur Seiten- und Rückenlage und wirkte erst nach 3 weiteren Stunden letal. Meconin (6.7-Dimethoxy-phthalid) besaß gleichfalls nur sehr geringe Wirkung.

Eine Gruppe von Cumarinen, und zwar das einfache Cumarin, das 3-Chlorcumarin und namentlich das Angelicin zeigte eine ausgesprochene Narkosewirkung auf Fische. Die Tiere verfielen bereits nach 30—100 Sekunden bei 0'001—0'0001 mol. Lösung (im Liter) in Rückenlage, reagierten meist auf Klopfen an der Wand, lebten ohne erkennbaren Schaden etwa 12 Stunden in dieser Lösung und erholten sich in reinem Wasser in der Regel sehr rasch wieder. Diese Ergebnisse haben vielleicht Bedeutung zur Durchführung von Versuchen mit narkotisierten Fischen.

Neben Cumarinen, welche sich auf unsere Fische besonders wirksam erwiesen, untersuchten wir auch Verbindungen dieser Körperklasse, welche wir als schwach aktiv erkannten und welche bei den von uns geprüften Konzentrationen keine Rückenlage und nicht den Tod herbeiführten, obwohl die Versuche durch mindestens 6 Stunden, oft sogar bis zu 15 Stunden sich erstreckten. Unwirksam waren 0'001-molare Lösungen von Melilotsäure, 6-Oxycumarin, Cumarin-3-carbonsäure und ihrem Natriumsalz, ferner 0'0005-molare Lösungen von 6-Aminocumarin, Cumarin und Umbelliferon.

Wir geben im folgenden zwei Tabellen der hinsichtlich ihrer Wirkungen untersuchten Cumarine, die in kürzerer Zeit (längstens 3—4 Stunden) bei unseren Fischen in der angegebenen Konzentration die Rückenlage herbeiführten und innerhalb der Versuchsdauer (bis zu 8 Stunden) letal waren. Die erste Tabelle zeigt Konzentrationen von 1 Mol. des wirksamen Cumarins auf die entsprechenden Liter Wasser, während die zweite Tabelle das Verhältnis von 1 g des verwendeten Cumarins zu den Grammen Wasser angibt, die zur Lösung genommen worden sind. Wegen der verschiedenen Mol.-Gewichte der untersuchten Cumarine ist die Reihenfolge dieser Stoffe in den beiden Tabellen nicht die gleiche.

Tabelle 1.

1 Mol.:	1000 Liter Wasser . . .	Cumarin
		4-Methyl-umbelliferon
1:2000	" "	. . . 4 Methyl-cumarin
		3-Chlor-cumarin
		6-Nitro-cumarin
		7.8-Diacetoxy-cumarin
1:3000	" "	. . . 5.7-Diacetoxy-cumarin
		7-Aethoxy-cumarin
1:10000	" "	. . . Pikrotoxin
1:15000	" "	. . . Alloimperatorin
		Xanthotoxin
1:20000	" "	. . . Isopimpinellin
		Pimpinellin
		Ostruthin
		Bergapten
		Oxypeucedanin
		Imperatorin
		Osthol
1:30000	" "	. . . Methylalloimperatorin

Tabelle 2.

1 g:	1000 g Wasser . . .	Valerolacton
1:5700	" "	. . . 4-Methyl-umbelliferon
1:6800	" "	. . . Cumarin
1:10500	" "	. . . 6-Nitro-cumarin
1:11000	" "	. . . 5.7-Diacetoxy-cumarin

1:12500	g	Wasser . . .	4-Methyl-cumarin
1:15700	"	" . . .	7-Aethoxy-cumarin
1:17000	"	" . . .	3-Chlor-cumarin
1:18000	"	" . . .	Pikrotoxin
1:40000	"	" . . .	Alloimperatorin
1:50000	"	" . . .	Pimpinellin
1:60000	"	" . . .	Isopimpinellin
1:67600	"	" . . .	Ostruthin
1:70000	"	" . . .	Oxypeucedanin Xanthotoxin
1:74000	"	" . . .	Imperatorin
1:82000	"	" . . .	Osthol
1:93000	"	" . . .	Bergapten
1:100000	"	" . . .	Methylalloimperatorin.

Interessant ist, daß das Pikrotoxin, das nicht in unsere Gruppe gehört, aber als starkes Fischgift schon lange bekannt ist, nur etwa so stark wirkt wie das 3-Chlor-cumarin, aber 5mal schwächer als Osthol und fast 6mal geringer als Methylalloimperatorin.

Schlüsse über Konstitution und physiologische Wirkung der Cumarine lassen sich vorläufig wohl nicht ziehen. Immerhin kann man entsprechend der Theorie von MEYER-OVERTON vermuten, daß auch hier die Löslichkeitsverhältnisse in Wasser und in den Lipoiden in manchen Fällen eine Rolle spielen werden. Isomerie beeinflußt die Wirkung stark, so wirkt 7-Oxycumarin stärker als 6-Oxycumarin. Der Eintritt von Alkylgruppen an Sauerstoff steigert die Giftwirkung, besonders erhöht wird sie aber durch Hinzutreten von Alkyl-, namentlich aber Alkylengruppen an Kohlenstoff.

Die Mengen der Cumarine, die im Laufe eines solchen Versuches in den Fischkörper gelangen, sind schwer festzustellen, sind aber jedesfalls äußerst gering. Es ist bemerkenswert, daß innerhalb gewisser Grenzen einige der untersuchten Lösungen dieselbe Giftigkeit für unsere kleinen Fische zeigten, wie die Literatur für andere viel größere Arten angibt.

Versuche mehrerer Autoren haben gezeigt, daß manche Fische, speziell Goldfische, hinsichtlich der Stärke der Wirkung gewisser Verbindungen sehr temperaturempfindlich sind. Wir

haben den Einfluß der Temperatur beim Oxypeucedanin geprüft. Hierbei ergab sich, daß beim Arbeiten bei 19 oder 26°, welches etwa die Grenzen der für die verwendeten Tiere unschädlichen Temperaturen vorstellte, kein Unterschied in der Art und Schnelligkeit der Wirkung beobachtet wurde.

Über den Einfluß der Konzentration von Fischgiften auf die Wirkung liegen sehr genaue Untersuchungen des amerikanischen Autors GERSDORFF⁸⁷ vor, der vor allem mit Rotenon und seinen Abkömmlingen gearbeitet hat. Er fand, daß die Schnelligkeit der Einwirkung nicht etwa linear von der Konzentration abhängt, sondern nach einem logarithmischen Gesetze verläuft. Bei unseren Versuchen wurde in analoger Weise beobachtet, daß bei der Anwendung von verdünnten Lösungen, welche eben noch wirksam waren, die Wirksamkeit viel rascher zunimmt, als der vorgenommenen Konzentrationserhöhung entspricht, während bei stärkeren Lösungen die Zunahme der Wirkung geringer ist als die der Konzentration.

Unsere Fischchen reagierten innerhalb gewisser Grenzen mit befriedigender Gleichmäßigkeit. Doch mag erwähnt werden, daß auf 100 Stück etwa 1—2 Einzelgänger vorkamen, die eine überraschende Widerstandsfähigkeit aufwiesen. Bei ganz sorgfältigen Versuchen wird es wohl notwendig sein, die Zahl der Tierchen für eine Einwirkung wesentlich zu erhöhen. Uns kam es nur darauf an, die unmittelbar sichtbaren Erscheinungen der Einwirkung der Cumarine auf Fische zu beschreiben, nicht aber so weit in dieses Gebiet einzudringen, wie es die Aufgabe der Physiologen und Pharmakologen ist. Wir wollten nur etwas mehr auf das nun auch chemisch weiter erschlossene Gebiet aufmerksam machen und andere diesbezügliche Arbeiten anregen.

Dieser Bericht über die bisher vorliegenden Untersuchungen über natürliche Cumarine gibt ein Bild von der Mannigfaltigkeit dieser Verbindungsgruppe, führt die Methoden vor, die dem Abbau dienlich waren und betont die hier häufig auftretende Schwierigkeit der synthetischen Arbeiten. Unsere Tierversuche haben die meist starke Wirkung der Cumarine auf Fische neuerlich dargetan. Bei diesen Untersuchungen hatte ich mich der Mitarbeit einer Reihe von tüchtigen Chemikern zu erfreuen, und

⁸⁷ W. A. GERSDORFF, J. Amer. chem. Soc. 52 (1930) 3440 u. später; J. agric. Res. 50 (1935) 893; Chem. Zbl. 1935 II, 2682.

zwar der Herren F. KUFFNER, A. FRH. v. CHRISTIANI, H. HOLZEN, L. KAHOVEC, P. KAINRATH, K. KLÄGER, J. LINTNER, M. PAILER, O. PESTA, S. RASCHKA, C. SCHLÖSSER, A. SIMON und L. SOCIAS. Herrn Doz. W. MARINELLI (II. Zool. Inst. d. Univ. Wien) habe ich für seine Ratschläge betreffs der Haltung der Fische bestens zu danken.

Es wird auch von Interesse sein, die Wirkung der Cumarine auf Insekten zu prüfen, um eventuell zu einem synthetischen Insektenbekämpfungsmittel zu gelangen. Auch darf man hoffen, daß einige dieser Stoffe in der Medizin Einführung finden werden. Hiezu besteht deshalb Aussicht, weil manche Pflanzen, welche cumarinartige Verbindungen führen, seit langem in der Volksmedizin eine Rolle spielen.

Über den Feinbau des kristallisierten Kautschuks

Von

W. LOTMAR und K. H. MEYER

Aus dem Laboratorium für anorganische und organische Chemie der Universität Genf

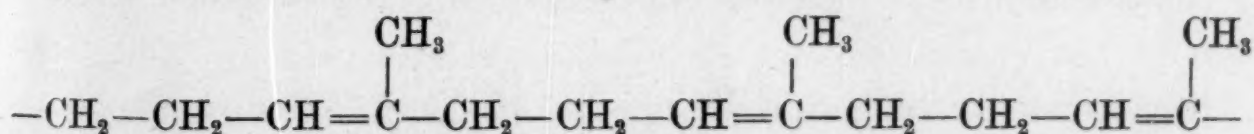
Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 29. 7. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 10. 1936)

Während Kautschuk im ungedehnten Zustand bei der Untersuchung mit Röntgenstrahlen ein Flüssigkeitsdiagramm ergibt, zeigt er im gedehnten Zustand ein gut ausgebildetes Faserdiagramm. Dieses wurde erstmalig von KATZ 1925 beschrieben¹.

Die Kristallinterferenzen des Kautschuks sind seitdem oft untersucht worden. Eine erste Einordnung derselben in ein rhombisches Gitter wurde von HAUSER und MARK² angegeben. Später gelang es MARK und v. SUSICH³, Präparate mit höherem Orientierungsgrad zu erhalten, indem sie einen dünnen Kautschukfilm stark dehnten. Ein solches Präparat zeigt, je nachdem ob es parallel oder senkrecht zur Filmebene durchstrahlt wird, verschiedene Intensitäten der Reflexe. Dadurch gelang es ihnen, eine andere, besser gestützte Indizierung der Reflexe als diejenige von HAUSER und MARK durchzuführen. MARK und v. SUSICH fanden eine rhombische Elementarzelle mit den Achsen $8.3 \pm 0.1 \text{ \AA}$, $8.1 \pm 0.1 \text{ \AA}$ (Faserachse) und $12.3 \pm 0.1 \text{ \AA}$.

Auf Grund ihrer besser gesicherten Elementarzelle stellten MARK und v. SUSICH ein räumliches Modell des Kautschuks auf, das die größten Intensitätseffekte ziemlich richtig wiedergab. Sie fußten dabei auf der von K. H. MEYER und H. MARK⁴ ausgesprochenen Annahme, daß Hauptvalenzketten von der Formel



den ganzen Kristalliten in Richtung der Faserachse durchziehen und daß auf die Länge der Elementarzelle 2 C₅H₈-Reste jeder

¹ Naturwiss. 13 (1925) 410.

² Kolloid-Beih. 22 (1926) 64.

³ Kolloid-Z. 46 (1928) 11.

⁴ Ber. dtsch. chem. Ges. 61 (1928) 613; 61 (1928) 1939.

Kette in cis-Stellung entfallen, die durch digonale Schraubung miteinander verbunden sind. Durch die Elementarzelle gehen 4 solche Ketten, es sind also 8 Reste in ihr enthalten.

Seit jener Untersuchung ist nun die Aufnahmetechnik fortgeschritten. Auch sind die Kenntnisse über Atomabstände und Valenzwinkel organischer Strukturen wesentlich vermehrt und verfeinert worden, hauptsächlich dank der zahlreichen Arbeiten von BRAGG und seiner Schule.

Es schien uns daher an der Zeit, die Untersuchung des Kautschuks neu aufzunehmen, um so mehr, als in der Arbeit von MARK und v. SUSICH noch einige Punkte ungeklärt waren:

Die Zahl der C_5H_8 -Reste in der Zelle, berechnet aus der gemessenen Dichte des kristallisierten Kautschuks, hatte sich zu 7.1 ergeben, was von der kristallographisch zu fordernden Zahl 8 stark abweicht. Weiterhin paßte der mit (040) bezeichnete Reflex nicht in das angegebene Gitter. Schließlich glaubten wir, daß die von ihnen verwendete Kettengestalt nicht mehr gut mit den heutigen Daten zu vereinbaren ist.

Wir stellten uns daher die Aufgabe, an Hand von neuen, möglichst monochromatischen Aufnahmen und unter Verwertung der Befunde von MARK und v. SUSICH am höher orientierten Präparat eine Elementarzelle zu bestimmen, die alle Punkte einzuordnen erlaubt, und eine mit den heutigen, recht genauen Kenntnissen der Abstände und Winkel verträgliche Kettengestalt zu finden⁵.

1. *Technik.* Es wurden verschiedene Aufnahmen von Kautschukproben hergestellt. Die Strahlung war Ni-gefilterte Kupferstrahlung, die nach Ausweis des Spektrums recht reine $CuK\alpha$ -Strahlung war. Zur Abstandseichung wurde bei einer Aufnahme etwas Steinsalzpulver auf das 0.2 mm dicke Präparat aufgerieben. Der Abstand Präparat—Platte betrug 41.0 mm, die Blende hatte einen Durchmesser von 0.7 und eine Länge von 80 mm.

Die *Periode auf der Faserachse* vermaßen wir an der Diatropen der zweiten Schichtlinie zu 8.20 ± 0.05 Å und die den beiden ersten Äquatorreflexen entsprechenden Netzebenenabstände zu 8.47 ± 0.05 und 12.57 ± 0.05 Å, in leidlicher Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten von MARK und v. SUSICH. Die an der punktreichsten, von Herrn Dr. PANKOW hergestellten Auf-

⁵ Vorläufige Mitteilung unserer Ergebnisse in Compt. Rend. de la Soc. de Phys. Genève, Mai 1936.

nahme (Fig. 1) gefundenen $\sin \vartheta$ -Werte und geschätzten Intensitäten sind in Tabelle 1 eingetragen.

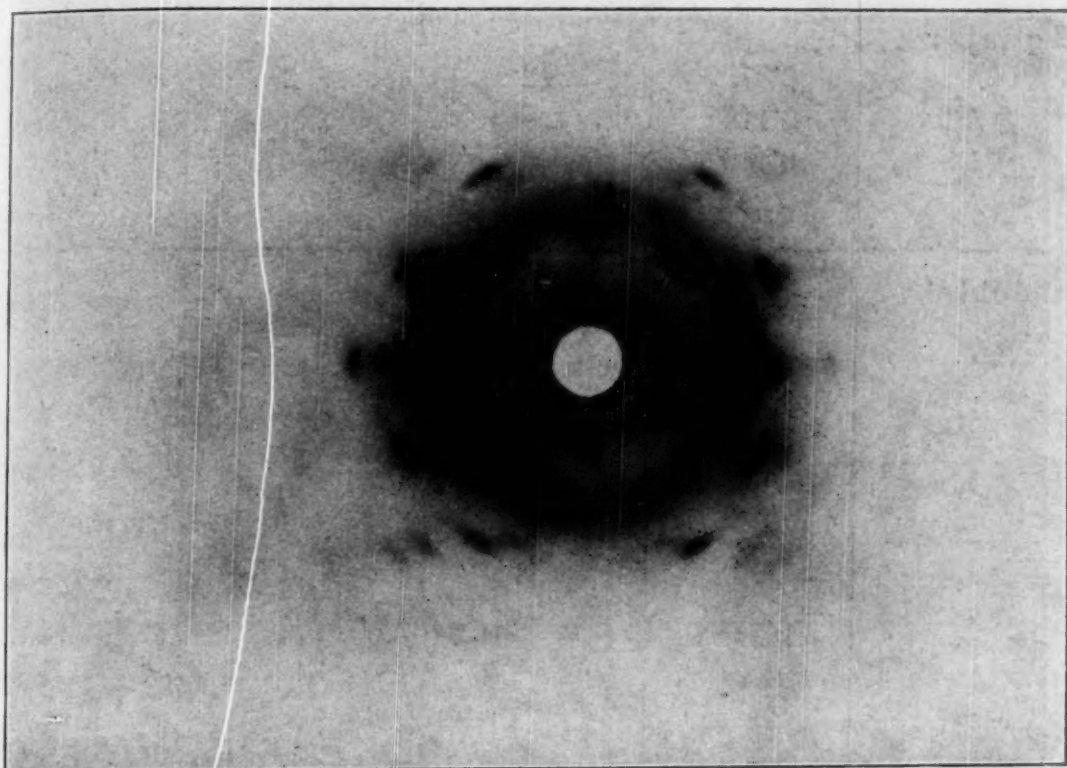


Fig. 1. Diagramm des gedehnten Kautschuks; Kupfer $K\alpha$ -Strahlung; Abstand 40·5 mm.

2. *Elementarzelle*. MARK und V. SUSICH hatten an einem höher orientierten Präparat gefunden, daß die den beiden ersten Äquatorreflexen entsprechenden Netzebenen fast genau senkrecht aufeinander stehen müssen. Um die Interferenzen, die nicht in das von ihnen angegebene Gitter paßten, einordnen zu können, versuchten wir eine schwach monokline Zelle zu bestimmen, wobei die Deutung dieser beiden starken Reflexe als halbe Grundperioden beibehalten wurde. Verschiedene Versuche nach der graphischen Methode von SAUTER zeigten, daß folgende monokline Zelle alle Interferenzen ziemlich gut wiedergab:

$$\begin{aligned} a &= 8\cdot54 \pm 0\cdot05 \text{ \AA} \\ b &= 8\cdot20 \pm 0\cdot05 \text{ \AA} \text{ (Faserachse)} \\ c &= 12\cdot65 \pm 0\cdot05 \text{ \AA} \\ \sin \beta &= 0\cdot993, \beta = 83^\circ 20' \end{aligned}$$

Der Winkel wurde so gewählt, daß der rhombisch nicht indizierbare Äquatorreflex A_4 die Bezeichnung (304) erhielt.

Die mit den obigen Achsenwerten berechneten $\sin \vartheta$ sind den gemessenen in Tabelle 1 gegenübergestellt. Trotz der guten Vermeßbarkeit der Grundperioden kommen, teils wegen der Schwäche und Unschärfe mancher Interferenzen, teils wegen der

Tabelle 1.

Punkt	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	Intensität geschätzt	h k l	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$ berechnet
Äquator				
A ₁	0'079 ₅	st.	002	0'079 ₅
A ₂	0'118	s. st.	200	0'118
A ₃	0'159	schw.	004	0'159
A ₄	0'224	s. schw.	304	0'224
1. Schicht- linie				
I ₁	0'091	s. schw.	111	0'090 ₅
I ₂	0'100	st.	012	0'100
I ₃	0'133	m.-st.	210	0'133
			013	0'134
			211	0'134 ₅
I ₄	0'145	schw.	211	0'142 ₅
			212	0'147 ₅
I ₅	0'175	s. schw.	114	0'174
I ₆	0'194	schw.	312	0'195
			311	0'195 ₅
			214	0'196 ₅
2. Schicht- linie				
II ₀	0'122	m.	020	0'122
II ₁	0'135	schw.	120	0'135 ₅
			121	0'139
II ₂	0'145	m.	121	0'143
			022	0'145 ₅
II ₃	0'166	schw.	220	0'170
			023	0'170 ₅
			221	0'171
II ₄	0'180	schw.	221	0'177 ₅
			222	0'181 ₅
II ₅	0'195	s. schw.	222	0'193
II ₆	0'209	s. schw.	124	0'209
II ₇	0'227	s. schw.	224	0'223
II ₈	0'240	schw.	224	0'242
II ₉	0'260	s. schw.	421	0'264 ₅
			420	0'265 ₅
3. Schicht- linie				
III ₁	0'194	s. schw.	130	0'192
			131	0'195
III ₂	0'218	s. schw.	230	0'217 ₅
			231	0'219
III ₃	0'243	s. schw.	034	0'242 ₅

s. st.=sehr stark; st.=stark; m.=mittelstark; schw.=schwach;
s. schw.=sehr schwach.

vermehrten Indizierungsmöglichkeiten im monoklinen System, eine Anzahl Koinzidenzen vor. Dennoch glauben wir, daß durch die eindeutig indizierbaren Reflexe sowie durch die Auslöschungen die folgende Raumgruppen-Diskussion genügend gestützt wird.

3. *Zahl der C_5H_8 -Reste in der Zelle.* Die Dichte von gedehntem, kristallisiertem Kautschuk ist verschiedentlich gemessen worden. Wir konnten den höchsten in der Literatur⁶ angegebenen Wert von 0'965 an einem Stück bestätigen, welches durch Ausgießen einer benzolischen Lösung hergestellt war und vor der Messung 24 Stunden im stark gedehnten Zustand bei 0° gehalten worden war. Mit diesem Wert und dem aus den Zelldimensionen berechneten Volumen von 880 \AA^3 ergibt sich die Zahl der Reste in der Zelle $z=7.6$. Dieser Wert liegt zwar näher bei 8 als der früher gefundene von 7.1, aber die Abweichung ist immer noch außergewöhnlich groß. Da aber dieselbe Anomalie, sogar wesentlich stärker, auch bei dem „anorganischen Kautschuk“ Polyphosphornitrilchlorid⁷ auftritt, so möchten wir glauben, daß sie mit den übrigen physikalischen Eigenschaften dieser Stoffe zusammenhängt und in einer lockeren Textur der sehr kleinen Kristallite begründet ist. Die Richtigkeit der röntgenographisch bestimmten Dichte von 1'02 für kristallisierten Kautschuk gegenüber einer solchen von etwa 0'94 für amorphen kann auch durch den Hinweis gestützt werden, daß bei anderen Kohlenwasserstoffen, nämlich den Paraffinen, zwischen dem festen, kristallisierten und dem flüssigen, amorphen Zustand ebenfalls ein Dichteunterschied von rund 10% beobachtet wird. (Man vgl. hierzu auch die Diskussion in der oben erwähnten Untersuchung über den anorganischen Kautschuk.)

Jedenfalls scheint uns kein Zweifel zu bestehen, daß die Zahl der C_5H_8 -Reste im Elementarkörper 8 beträgt.

4. *Raumgruppe.* Die mit Sicherheit vorhandenen Reflexe (012) und (304) schließen von den 13 Raumgruppen des monoklinen Systems 5 streng aus, so daß nur folgende bleiben:

$$C_s^1 \ C_s^2; \ C_2^1 \ C_2^2; \ C_{2h}^1 \ C_{2h}^2 \ C_{2h}^4 \ C_{2h}^5.$$

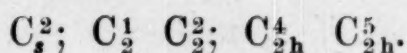
Von diesen können 3 weitere durch folgende Überlegung ausgeschlossen werden: Nach dem ganzen physikalischen Verhalten des Kautschuks (Festigkeitseigenschaften) kann kein

⁶ MARK und v. SUSICH, l. c.

⁷ K. H. MEYER, W. LOTMAR und G. PANKOW, Helv. chim. Acta 19 (1936) Oktoberheft.

Zweifel bestehen, daß lange Polyprenketten den Kristalliten längs der Faserachse durchziehen. Die gut begründete chemische Formulierung (s. oben) zeigt nun, daß eine solche Kette keine Spiegelebene senkrecht zur Kettenrichtung besitzen kann. Daher können diejenigen Raumgruppen, welche eine Spiegelebenenschar (die ja im monoklinen System senkrecht zur Faserachse verläuft) besitzen, ausgeschlossen werden; es sind das C_s^1 , C_{2h}^1 , C_{2h}^2 . (Davon sind außerdem die beiden ersten sehr unwahrscheinlich, weil sie keine Auslöschung der ungeraden Diatropen fordern.)

Es bleiben die Gruppen



Da die von den ersten drei Gruppen geforderten Auslöschungen den beobachteten weniger gut entsprechen, wollen wir die zwei letzten bevorzugen; umsomehr, als die Zähligkeit der allgemeinen Punktlage für die drei ersten dieser Gruppen 2 ist, für die beiden letzten 4. Eine Zähligkeit 2 würde bedeuten, daß im Elementarkörper 4 C_5H_8 -Reste kristallographisch voneinander unabhängig sind; das erscheint aber recht unwahrscheinlich.

Zwischen den zwei verbleibenden Gruppen kann mit großer Wahrscheinlichkeit auf Grund der Auslöschungen entschieden werden. Beobachtet sind nämlich folgende systematische Auslöschungen:

$u00$, $0u0$, $00u$, $u0u$, $g0u$ (g =gerade, u =ungerade).

Die Gruppe C_{2h}^5 fordert die vier letzten, während C_{2h}^4 nur die drei letzten verlangt; d. h. hier müßte die besonders sicherstehende Auslöschung der ungeraden Diatropen durch spezielle Lagen der Reste zustande kommen, und außerdem würden zwei benachbarte Reste einer Kette kristallographisch ungleichwertig; beides ist aber sehr unwahrscheinlich.

Es bleibt also als *recht wahrscheinliche Raumgruppe*



In dieser Raumgruppe ist noch die beobachtete Auslöschung $u00$ durch Wahl spezieller Atomlagen zu erklären, doch werden wir weiter unten sehen, daß gerade dies recht zwanglos geschehen kann.

Die *Raumgruppe* C_{2h}^5 (Fig. 2) besitzt zweizählige Schraubenachsen nach b , Gleitspiegelebenen nach c und Symmetriezentren zwischen beiden. (Die Betrachtung der Gleitspiegelebenen können wir im folgenden fortlassen, da die Schraubenachsen und Zentren

bereits zur Charakterisierung genügen.) Die Schraubenachsen sind polar, je zwei von ihnen durch ein Symmetriezentrum verknüpft. Die Achsen 3 und 4 sind von 1 und 2 kristallographisch unabhängig.

5. *Allgemeines über die Kettengestalt.* Die Strukturbestimmung an organischen Kristallen wird heute meist mit Hilfe der von BRAGG eingeführten FOURIER-Analyse der Intensitäten ausgeführt. Diese setzt aber bereits eine ungefähre Kenntnis der Atom-Parameter (Koordinaten nach den 3 Achsenrichtungen) voraus. Wenn sich, wie das bei komplizierteren organischen Strukturen meistens der Fall ist, alle Atome in allgemeiner Lage befinden, so ist diese Parameterbestimmung prinzipiell nur bei Vorhandensein genügend vieler unabhängiger Reflexe zu lösen; denn die Parameter können nur aus den Reflexintensitäten bestimmt werden und es müssen daher mindestens so viele unabhängige Intensitätsdaten vorliegen, als verschiedene Parameter zu bestimmen sind. Aber sogar wenn dies der Fall ist, ist die Aufgabe nicht immer ausführbar, da es sich um ein System transzendenter Gleichungen handelt, die graphisch gelöst werden müssen.

Eine solche voraussetzungslose Strukturermittlung ist bei den hochpolymeren organischen Stoffen mit ihrer meist großen Elementarzelle und ihrem relativ armen Röntgendiagramm so gut wie unmöglich. Auch bei Vernachlässigung der Wasserstoffatome, die ja nicht merklich zur Streuung beitragen, sind im allgemeinen weit mehr Parameter zu bestimmen, als Reflexe beobachtet werden. Wenn man daher die Intensitäten überhaupt zu feineren Aussagen über die Atomlagen verwenden will, so muß man der Strukturdiskussion bereits ein aus anderen Erfahrungen hergeleitetes Molekülmodell zugrunde legen. Die Intensitätsausagen können dann dazu verwendet werden, dieses Modell zu prüfen.

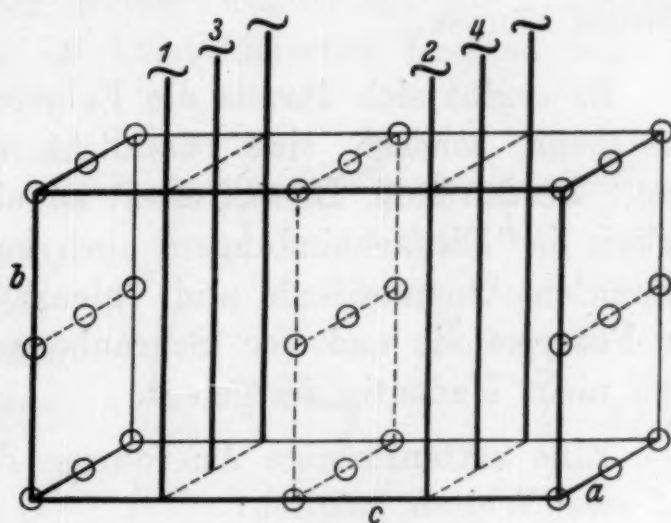


Fig. 2. Raumgruppe C_{2h}^5 . Die parallel zu ac verlaufenden Gleitspiegelebenen in $\frac{b}{4}$ und $\frac{3b}{4}$ sind weggelassen. \sim 2-zählige Schraubenachse. \circ Symmetriezentrum.

Für den Kautschuk wurde ein solches Modell von MARK und v. SUSICH aufgestellt. Sie nahmen an, daß alle C-Atome einer Hauptvalenzkette in einer Ebene liegen. Das ergibt aber für den C_5H_8 -Rest eine größere Länge, als der halben Faserachse entspricht und MARK und v. SUSICH mußten daher die Kette in der Richtung der *b*-Achse stauchen, wobei Winkel zwischen den Valenzen entstehen, die mit den heutigen Daten nicht vereinbar

sind, z. B. 67° für den Winkel $C \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C$.

Außerdem würde eine solche Kettengestalt in unserer Raumgruppe mit der Auslöschung $u00$ (s. unten) auch eine solche $u0g$ hervorrufen, die wir aber wegen des Auftretens von (304) nicht zulassen können.

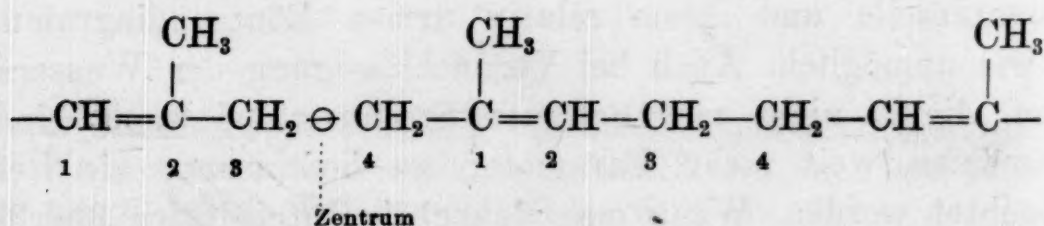
Es ergibt sich daraus die Folgerung, daß der Kette nicht eine ebene, sondern eine räumliche (dreidimensionale) Gestalt erteilt werden muß. Diese Gestalt ist aber wegen der freien Drehbarkeit der Einfachbindungen, auch bei strenger Einhaltung der bekannten Atomabstände und Valenzwinkel, durch die Vorgabe der Faserperiode und der Schraubenachsensymmetrie (s. unten) noch nicht eindeutig festgelegt.

Eine kettenförmige Anordnung der Reste in C_{2h}^5 ist nun auf zwei Weisen möglich:

a) Die Reste befinden sich in der Nähe der Symmetriezentren,

b) sie befinden sich in der Nähe der Schraubenachsen, so daß die Kette durch digonale Weiterschraubung eines Restes entsteht.

Die erste Möglichkeit kann ausgeschlossen werden, da die entstehende Kette



in welcher die Methylgruppen abwechselnd am Atom 1 und 2 eines Restes gebunden sind, nicht mit der chemischen Formulierung übereinstimmt, welche durch die Überführung in Lävulin-aldehyd bei der Ozonisierung sichergestellt ist.

Es bleibt also nur die 2. Anordnung, d. h. die Ketten besitzen ebenso wie in dem bisherigen Modell die Symmetrie einer zweizähligen Schraubenachse.

Da ein C_5H_8 -Rest bei allgemeiner Lage seiner Atome (nicht in einer Ebene) einen bestimmten Drehsinn besitzt, so entstehen durch die Schraubenachsen Ketten von bestimmtem Drehsinn, und zwar werden sie wegen der Symmetriezentren zwischen den Achsen abwechselnd zu stereoisomeren Rechts- und Linksketten. Der kristallisierte Kautschuk stellt also gewissermaßen ein molekulares Razemat dar. Dabei ist übrigens anzunehmen, daß die Stereoisomerie sich erst beim Kristallisieren bildet. Im amorphen Zustand ist sie wegen der freien Drehbarkeit der Einfachbindungen nicht vorhanden; im kristallisierten Zustand wird sie durch die Festlegung der Atome in dreidimensionaler Anordnung ermöglicht.

Die *Auslöschung* $u00$, welche nicht von der Raumgruppe verlangt wird, läßt sich leicht folgendermaßen erreichen:

Da in der Elementarzelle 8 C_5H_8 -Reste vorhanden sind, die Zähligkeit der allgemeinen Punktlage aber nur 4 beträgt, so sind 2 Reste kristallographisch voneinander unabhängig. Wir können daher den einen in die Nähe der Schraubenachse 1 (Fig. 3), den andern in die Nähe der Achse 3 bringen, und zwar so, daß ihre Projektionen nach der Faserachse spiegelbildlich sind. Wenn wir nun den aus den beiden Resten entstehenden Ketten entgegengesetzt gleiche Azimute in bezug auf die c -Richtung erteilen, so entsteht wegen des gleichen Streuvermögens eine Auslöschung $u00$, ohne daß zugleich eine solche $u0g$ auftritt, was wir wegen Vorhandenseins von (304) nicht zulassen können. Die Gleichheit der Kettenazimute erscheint übrigens auch aus räumlichen Gründen plausibel, da dann die Ketten 3 und 4 dieselbe gegenseitige Lage erhalten wie 1 und 2.

Es wird den Inhalt einer weiteren Arbeit bilden, die Gestalt der Ketten an Hand der Intensitäten näher festzulegen.

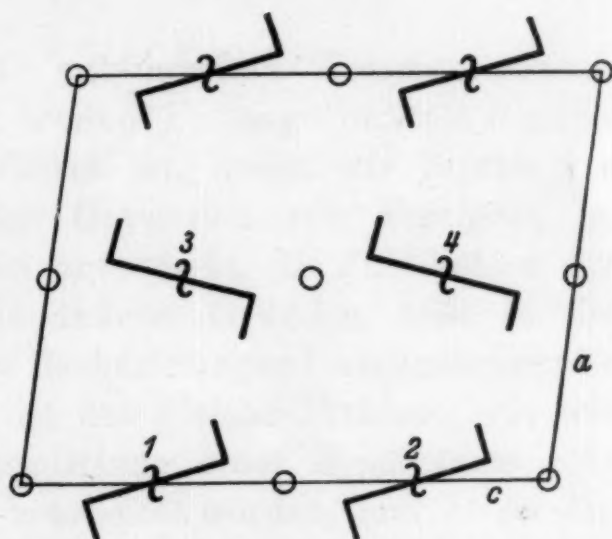


Fig. 3. Schematische Anordnung der Ketten in der Zelle, Projektion nach der Faserachse.

Zusammenfassung.

1. Die Elementarzelle des kristallisierten Kautschuks wurde neu bestimmt. Sie ist monoklin, mit den Achsen $a=8.57 \pm 0.05 \text{ \AA}$, $b=8.20 \pm 0.05 \text{ \AA}$ (Faserachse), $c=12.65 \pm 0.05 \text{ \AA}$, $\beta=83^\circ 20'$. Durch den Elementarkörper ziehen 4 Hauptvalenzketten.

2. Die Statistik der Reflexe und Auslöschungen sowie chemische Gesichtspunkte machen die Raumgruppe C_{2h}^5 am wahrscheinlichsten.

3. Die Kautschukketten besitzen im Kristall die Symmetrie einer zweizähligen Schraubenachse. Der Kristallit ist ein molekulares Razemat von rechts- und linksgeschraubten Molekülen.

Kinetik der Oxydation von Ferro-Ion durch salpetrige Säure

Von

E. ABEL, H. SCHMID und F. POLLAK

korr. Mitgl. d. Akad.
d. Wissenschaften

Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien

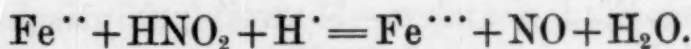
Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 30. 7. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 10. 1936)

Die Kinetik der Oxydation von Ferrosalz durch salpetrige Säure wird in weitem Umfange untersucht. Die Oxydation verläuft über drei Parallellinien. Ihr Mechanismus wird entwickelt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird quantitativer Berechnung zugeführt.

In Verfolg der seinerzeit¹ entwickelten Theorie, wonach die Kinetik der *Salpetersäure* in weitem Umfange auf die Kinetik der *salpetrigen* Säure zurückzuführen ist, haben wir bereits vor geraumer Zeit die Kinetik der Oxydation von Ferrosalz zu Ferrisalz durch HNO_2 eingehend untersucht, die Publikation der Untersuchung aber — teils aus äußeren Gründen, teils in der Absicht, gelegentlich noch einige Beobachtungen² nachzutragen — bisher unterlassen. Inzwischen ist das gleiche Problem, wie wir zunächst der freundlichen Übermittlung eines Separatums entnahmen, auch von E. SCHRÖER³ bearbeitet worden, und so sei die Veröffentlichung unserer eigenen Untersuchung nicht länger verzögert, zumal uns unsere Ergebnisse in wesentlichen Punkten über die des genannten Forschers hinauszugehen scheinen.

Die in Rede stehende Oxydation verläuft nach der Brutto-reaktion



Ihr Gleichgewicht liegt nicht so weitgehend extrem, daß dessen Lage nicht auch in Hinblick auf die Kinetik beachtlich wird. Aus der Änderung der freien Energie⁴ bei 25°, $\Delta F_{298}^\circ = -5410$ ⁵, folgt

¹ E. ABEL und H. SCHMID, Z. physik. Chem. 132 (1928) 55.

² Vgl. S. 135, Anm. 31.

³ E. SCHRÖER, Z. physik. Chem. (A) 176 (1936) 20.

⁴ $\text{HNO}_2(\text{aq})$, $\text{NO}(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

⁵ G. N. LEWIS und M. RANDALL, Thermodynamik und die freie Energie chemischer Substanzen, übersetzt von O. REDLICH, Wien, Julius Springer (1927) 559 f.

$$K_{298} = 9.2 \cdot 10^3,$$

also bei größenordnungsmäßiger Identifizierung von „K mit K

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}] p_{\text{NO}}}{[\text{Fe}^{2+}][\text{HNO}_2][\text{H}^+]} \sim 10^4;$$

dies bedeutet, daß bei $p_{\text{NO}} \sim 1$ Atm., $[\text{H}^+] \sim 0.1$ und sonstigen Konzentrationen in der Größenlage von Millimol/L, unseren durchschnittlichen Versuchsbedingungen, ein entsprechender Überschuß des einen der beiden restlichen Linkspartner den Verlauf hinlänglich „vollständig“ zu gestalten vermag, um die Gegenreaktion kinetisch vernachlässigen zu können. Nichtsdestoweniger haben wir uns, schon mit Rücksicht auf die Unsicherheit, die die Einführung von Konzentrationen (an Stelle von Aktivitäten) bedingt, innerhalb des von uns benützten Konzentrationengebiets über die erzielbaren Ausbeuten in einigen Handversuchen zu orientieren versucht, und haben weiterhin zu unserer Information, ohne hiebei besondere Genauigkeit anzustreben, auch einige Gleichgewichtsbestimmungen durchgeführt, die uns über die ungefähre Gleichgewichtslage bei erheblicher ionaler Konzentration ($j \sim 2$) unterrichten sollten.

Die genannte Oxydation verlangt die Berücksichtigung der bekannten Anlagerungsreaktion von NO an Ferro-Ion⁶

$\text{Fe}^{2+} + \text{NO} = \text{FeNO}^{2+}$ ⁷ (Gleichgewichtskonstante $\Gamma \left(= \frac{[\text{Fe}^{2+}] p_{\text{NO}}}{[\text{FeNO}^{2+}]} \right)$)
in doppelter Weise: einerseits verringert diese die Ferro-Ionenkonzentration

$$[\text{Fe}^{2+}] = (\text{Fe}^{2+})^s \frac{\Gamma}{\Gamma + p_{\text{NO}}} = (\text{Fe}^{2+}) \frac{\Gamma}{\Gamma'} = z(\text{Fe}^{2+}),$$

andererseits verschiebt sie hinsichtlich des in Freiheit gesetzten Stickoxyds die stöchiometrischen Beziehungen des reinen Oxydationsvorganges. Sind a und $a - \xi$ zwei (analytische) Gehalte an Ferrosalz (Mol/L), so ist bei Gleichgewicht unter konstant gehaltenem NO-Druck (p_{NO}) die Differenz (Δ_a) angelagerten Stickoxyds

⁶ Wir nehmen das Ferrosalz (Ferrosulfat) in seinen beiden „Molekülformen“ als praktisch vollständig dissoziiert an.

⁷ In Hinblick auf einzelne Literaturstellen (vgl. L. CAMBI, Atti Accad. Lincei (Roma) Rend. (6) 9 (1929) 519) wurde auf allfällige Oxydationswirkung von NO auf Fe^{2+} geachtet, doch konnte eine solche im Rahmen unserer Versuche in keiner Weise festgestellt werden.

⁸ Eckige Klammerung bedeutet die tatsächliche, runde Klammerung die analytische Konzentration (Mol/L).

$$\Delta_a = \frac{p_{\text{NO}}}{\Gamma'} \xi,$$

und ist ξ der Abnahme an Ferrosalz im Wege seiner Oxydation durch salpetrige Säure zugeordnet, so daß $\xi = -\Delta(\text{Fe}^{++}) = -\Delta(\text{HNO}_2) = \Delta(\text{Fe}^{+++})$, so ist die Gesamtzahl (x) der hiebei in Freiheit gesetzten Mole NO

$$x = \xi + \Delta_a = \frac{\Gamma' + p_{\text{NO}}}{\Gamma'} \xi = \frac{\Gamma + 2 p_{\text{NO}}}{\Gamma + p_{\text{NO}}} \xi = \frac{\Gamma''}{\Gamma'} \xi = \beta \xi.$$

Die Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten Γ verdankt man insbesondere den Untersuchungen von W. MANCHOT⁹. Die Konstante beträgt bei 25°, ausgedrückt in Atm., 1'51; einige informative Messungen (Tab. 1), die wir selbst bei 25° unter einem NO-Druck von rund 1 Atm. im Wege der Bestimmung des von Ferrosulfat (verschiedener Konzentrationen) absorbierten Stickoxyds ausgeführt haben, bestätigen den genannten Zahlenwert¹⁰. Für $p_{\text{NO}} = 0'95$ Atm., unseren durchschnittlichen NO-Druck, wird somit $\alpha = \frac{1'51}{2'46} = 0'613$, $\beta = \frac{3'41}{2'46} = 1'385$.

Tabelle 1.

Versuchs-Nr.	[Fe ⁺⁺]	[FeNO ⁺⁺]	(H ₂ SO ₄)	p _{NO}	Γ
51	0'00245	0'00152	0'0121	0'955	1'54
46, 47	0'00489	0'00304	0'0243	0'952	1'53
53	0'00996	0'00590	0'0486	0'942	1'59
54, 55	0'01004	0'00582	0'1075	0'952	1'63

Mittel 1'57

Zur Ermittlung des Grades der „Vollständigkeit“ unserer Reaktion wurde unter den in Tab. 2 angeführten Ausgangsbedingungen in Gegenwart unterschüssiger salpetriger Säure (HNO₂) die Oxydation von an NO (von rund 1 Atm.) gesättigten Ferro-Ferri-sulfatlösungen unter Ausschluß jeder Übersättigungsmöglichkeit (vgl. w. u.) bis zur Konstanz der ermittelten Gasmenge (x_∞) verfolgt und letztere mit $\beta \cdot (\text{HNO}_2)$ ($=\bar{x}$) zusammengehalten; die Reaktion ist praktisch vollständig.

⁹ W. MANCHOT, Z. anorg. Chem. 140 (1924) 22; vgl. auch G. HÜFNER, Z. physik. Chem. 59 (1905) 416; W. MANCHOT und K. ZECHENTMAYER, Liebigs Ann. Chem. 350 (1906) 368; F. L. USHER, Z. physik. Chem. 62 (1908) 622; W. MANCHOT und F. HÜTTNER, Liebigs Ann. Chem. 372 (1910) 153; W. MANCHOT und E. MERRY, Ber. dtsch. chem. Ges. 47 (1914) 1601; W. MANCHOT, Ber. dtsch. chem. Ges. 47 (1914) 1614; R. THOMAS und E. TH. WILLIAMS, J. chem. Soc. London 119 (1921) 749; L. MOSER und E. R. HERZNER, Z. analyt. Ch. 64 (1924) 81.

¹⁰ Wir verwenden im folgenden den von W. MANCHOT angegebenen, wohl genaueren Wert.

Tabelle 2.

 $p_{\text{NO}} = 0.98 \text{ Atm.}$

Versuchs-Nr.	Ausgangskonzentrationen				$\frac{x_{\infty}}{x}$
	(Fe ²⁺)	(Fe ³⁺)	(HNO ₃)	(H ₂ SO ₄)	
23, 24, 25	0.0133	0.0143	0.00493	0.1092	0.96
21, 22	0.0159	0.0134	0.00969	0.1079	0.96
40, 41	0.0170	0.0288	0.01000	0.1154	0.92

In gleichfalls mit unterschüssiger salpetriger Säure durchgeführten Gleichgewichtsversuchen (vgl. oben) (Tab. 3) wurde zunächst die restliche HNO₂ nach der Methode von W. M. FISCHER, N. STEINBACH und A. SCHMIDT¹¹ quantitativ erfaßt, wodurch unter Einem einer Verschiebung des Gleichgewichtes durch die Analyse wirksam begegnet ist, worauf die Ermittlung des Gehaltes an Gesamt- und Ferroeisen (Sulfat), sowie — in einem aliquoten Teil — an (H⁺) (H₂SO₄) erfolgte; für die Ermittlung von [H⁺] tritt der Einfluß der ionalen Konzentration in Hinblick auf die Gegenwart von (H⁺) aus der ersten (vollständigen) Dissoziation der Schwefelsäure weitgehend zurück; für höhere ionale Gehalte wird man in Verfolg der Messungen von J. SHRAWDER und I. A. COWPERTHWAIT¹² mit $K_{\text{HSO}_4} = 0.038$ (25°) wohl kaum einen merklichen Fehler zu gewärtigen haben.

Tabelle 3.

 $j^{13} \sim 2.0; 25^\circ \text{C.}$

Richtung	Gleichgewichtskonzentrationen					p_{NO}	$K \cdot 10^{-4}$
	(Fe ²⁺)	[Fe ²⁺]	[Fe ³⁺]	[HNO ₂] · 10 ³	[H ⁺]		
Fe ²⁺ → Fe ³⁺ }	0.101	0.061	0.092	1.21	0.040	0.97	3.0
	0.096	0.059	0.104	1.69	0.032	0.96	3.1
Fe ³⁺ → Fe ²⁺ }	0.103	0.063	0.112	1.54	0.034	0.97	3.3
	0.045	0.026	0.133	8.8	0.014	0.95	3.7

Die genannten Messungen geben die Grundlage zur kinetischen Verfolgung der Oxydation von Ferrosalz durch salpetrige Säure an Hand des entwickelten Stickoxyds, sofern hinsichtlich des letzteren während des Reaktionsablaufes für dauernden Bestand des Verteilungsgleichgewichtes zwischen Lösung und Gasraum Sorge getragen ist; hierfür ist wieder Bedingung, daß sich

¹¹ W. M. FISCHER und N. STEINBACH, Z. anorg. Chem. 78 (1912) 134; W. M. FISCHER und A. SCHMIDT, Z. anorg. allg. Chem. 179 (1929) 332; vgl. auch W. M. FISCHER und A. SCHMIDT, Ber. dtsch. chem. Ges. 57 (1924) 693.

¹² J. SHRAWDER und I. A. COWPERTHWAIT, J. Amer. chem. Soc. 56 (1934) 2340; vgl. auch W. J. HAMER, J. Amer. chem. Soc. 56 (1934) 860.

¹³ j = ionale Konzentration.

das Fe^{2+} — FeNO^{2+} -Gleichgewicht relativ zur Reaktionsgeschwindigkeit hinreichend schnell einstellt, eine Voraussetzung, die wohl als erfüllt angesehen werden darf¹⁴: aller Wahrscheinlichkeit nach erfolgt diese Einstellung beiderseits praktisch momentan.

Die experimentelle Schaffung solch dauernden Verteilungsgleichgewichtes gipfelte offenbar in dem Erfordernis, die von vornherein mit NO definierten Druckes gesättigte Reaktionslösung in entsprechender NO-Atmosphäre¹⁵ bei konstanter Temperatur dauernd in so heftiger Bewegung zu halten, daß das jeweilige Ausmaß des vorhandenen Stickoxyds von Veränderungen (Vergrößerungen) der Schüttelgeschwindigkeit unabhängig wird¹⁶. Zur Erreichung dieses Zieles konnten wir uns mit Vorteil im Wesen der Versuchsanordnung bedienen, die in unserem Institute für ähnliche Zwecke ausgearbeitet worden war, und auf die daher an dieser Stelle bloß verwiesen sei¹⁷. Die Auffangung des Stickoxyds geschah über an NaCl und NO gesättigter wässriger Lösung, deren Wasserdampfdruck bei Bemessung von p_{NO} Berücksichtigung fand; letzterer betrug unter normalen Verhältnissen mit Rücksicht auf den (nicht sehr wechselnden) Barometerstand rund 0'95 Atm.; bei Versuchen mit erniedrigtem NO-Druck wurde der gewünschte Unterdruck durch entsprechende Einstellung des Hg-Niveaugefäßes sorgfältig aufrecht erhalten. Die Reaktionsauslösung erfolgte durch in geeigneter Weise bewerkstelligten Bruch eines NaNO_2 enthaltenden Glaskügelchens. Die Versuchstemperatur betrug 25'0° C. Die verwendeten Reagenzien (FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, H_2SO_4) waren MERCK'scher bzw. KAHLBAUM'scher Herkunft („pro analysi“); Lösungswasser doppelt destilliert.

Rolle des Ferro- und des Ferri-Ions.

Aus Tab. 4 ergibt sich Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Ferrosalz-Gehalt, mithin in Hinblick auf die Beziehung¹⁸ zwischen letzterem und $[\text{Fe}^{2+}]$ auch *Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und der Konzentration an Ferro-Ionen*.

¹⁴ Wir haben uns dessen durch besondere Versuche versichert.

¹⁵ Die Entlüftung der gesamten Apparatur erfolgte mittels reinsten Stickstoffs.

¹⁶ Der Umstand, daß NO einer doppelten Quelle entstammt, läßt diese Unabhängigkeit nicht ganz leicht erreichen, doch war sie, wie Parallelversuche zeigten, praktisch durchaus vorhanden; immerhin wird man diesem Sachverhalt einzelne Unebenheiten im Gesamtbild unbedenklich zuschreiben dürfen.

¹⁷ Vgl. z. B. E. ABEL, H. SCHMID und J. WEISS, Z. physik. Chem. (A) 147 (1930) 69.

¹⁸ Siehe S. 126.

Tabelle 4.

[H'] = 0.11¹⁹; p_{NO} = 0.95 Atm.

Versuchs-Nr.	[HNO ₂] ²⁰	(Fe ²⁺)	$v_0 \cdot 10^5$ ²¹	$\frac{v_0}{(Fe^{2+})}$	$\frac{v_0}{(Fe^{2+})[HNO_2]}$	$\frac{v_0}{(Fe^{2+})[HNO_2]^2} \cdot 10^{-2}$
8	0.00486	0.00397	6.7	0.017		
3		0.00793	14.3	0.018		
11		0.01586	26.0	0.016		
12		0.03172	38.0	0.012		
			Mittel	0.016	3.3	6.8
64	0.00960	0.00198	5.9	0.030		
20		0.00798	37.0	0.046		
17		0.01590	65.0	0.041		
			Mittel	0.039	4.0	4.1
66	0.02910	0.00079	17.4	0.22		
59		0.00264	57.4	0.22		
			Mittel	0.22	7.5	2.6

Die — vorauszusehende — *Einflußlosigkeit* von Ferrisalz zeigt Tab. 5.

Tabelle 5.

Versuchs-Nr.	[H'] _m	[HNO ₂]	p _{NO} = 0.95 Atm. (Fe ²⁺)	(Fe ³⁺)	$v_0 \cdot 10^5$
17	0.097	0.00969	0.0159	0.0012 ²²	65.0 ²³
22				0.0268	60.0
1	0.071	0.00486	0.0079	0.0006 ²²	10.0
40 ²⁴				0.0554	11.2 ²⁵

¹⁹ (H₂SO₄) = 0.1078 m.

²⁰ Dissoziation der salpetrigen Säure kommt in Hinblick auf die Vorlage von [H'] bei keinem unserer Versuche merklich in Betracht; daher [HNO₂] = (HNO₂).

²¹ $v_0 = \left(\frac{d(NO)}{dt} \right)_{t=0}$, graphisch ermittelt aus dem zeitlichen Verlauf der NO-Entwicklung (Konzentrationen in Mol/L; Zeit in Minuten); die angegebenen Konzentrationen (der Einfachheit halber ohne Index) beziehen sich demgemäß ebenfalls auf $t=0$. — Die gleichfalls zu NO führende Selbstzersetzung (s) der salpetrigen Säure (E. ABEL, H. SCHMID und Mitarbeiter, Z. physik. Chem. 132 (1928) 55; 134 (1928) 279; 136 (1928) 135, 419, 430) verlangt unter Umständen an v_0 eine Korrektur, die gemäß $\left(\frac{d(NO)}{dt} \right)_s = \frac{2}{3} \frac{46 + 11j}{p_{NO}^2} [HNO_2]^4$ (25°) leicht anzubringen ist; sie wird für $p_{NO} = 1$ Atm. erst bei $[HNO_2] \sim > 0.02$ merklich.

²² Ferridgehalt des Ferrosulfats, gelinder Oxydation durch Luft entstammend.

²³ [H'] bei Versuch 17 etwas größer als bei Versuch 22; vgl. w. u.

²⁴ Unter anderen Bedingungen ausgeführt (vgl. Tab. 13), für obige Konzentrationen umgerechnet.

²⁵ [H'] bei Versuch 40 etwas größer als bei Versuch 1; vgl. w. u.

Rolle der salpetrigen Säure.

Bereits aus den beiden letzten Kolumnen der Tabelle 4 ergibt sich, daß die Ordnung in bezug auf HNO_2 zwischen 1 und 2 gelegen ist; noch viel deutlicher tritt diese Sachlage in Tab. 6 hervor, in der $[\text{HNO}_2]$ in weitem Intervall variiert ist.

Tabelle 6.

 $[\text{H}^+] = 0.11, p_{\text{NO}} = 0.95 \text{ Atm.}$

Versuchs-Nr.	$[\text{HNO}_2]$	(Fe^{++})	$r_0 \cdot 10^5$	$\frac{v_0}{(\text{Fe}^{++})[\text{HNO}_2]}$	$\frac{v_0}{(\text{Fe}^{++})[\text{HNO}_2]^2} \cdot 10^{-2}$
68	0.0003	0.0317	1.5	1.6	53
67	0.0006	0.0317	2.7	1.4	23
80	0.0010	0.0080	1.5	1.9	19
90	0.0012	0.0080	1.9	2.0	17
79	0.0015	0.0080	2.6	2.2	15
15	0.0019	0.0159	7.7	2.5	13
78	0.0030	0.0080	7.3	3.0	10
3	0.0049	0.0080	14.3	3.7	7.6
23	0.0049	0.0133	18.0	2.7	5.5
11	0.0049	0.00159	26.0	3.4	6.9
77	0.0075	0.0080	20.0	3.4	4.5
20	0.0097	0.0080	37.0	(4.8)	(4.9)
64	0.0097	0.0020	6.0	3.1	3.2
17	0.0097	0.0159	65.0	4.2	4.3
76	0.0125	0.0080	41.9	4.2	3.4
65	0.0145	0.0020	14.1	4.9	3.4
81	0.0170	0.00105	9.1	5.1	3.0
86	0.0170	0.00105	10.7	(6.0)	(3.5)
75	0.0175	0.00105	9.8	5.3	3.0
63	0.0194	0.0020	18.4	4.8	2.5
56	0.0194	0.0079	79.0	5.2	2.7
73	0.0210	0.00105	12.2	5.5	2.6
74	0.0230	0.00105	14.7	6.1	2.6
62	0.0242	0.00120	19.0	6.5	2.7
66	0.0291	0.00079	17.4	7.6	2.6
59	0.0291	0.0026	57.4	7.5	2.6

Die — unter Rücksichtnahme auf (Fe^{++}) berechneten — Quotienten von Geschwindigkeit v_0 und $[\text{HNO}_2]$ konvergieren mit sinkender, jene von Geschwindigkeit und $[\text{HNO}_2]^2$ mit steigender Konzentration an $[\text{HNO}_2]$ sichtlich gegen konstante Grenzwerte. Dies bedeutet für ledigliche Variation der Salpetrigsäure-Konzentration einen linearen Zusammenhang zwischen letzterer und dem erstgenannten Quotienten, demnach in Hinblick auf die Proportionalität zwischen v und (Fe^{++}) :

$$v = \frac{d(\text{NO})}{dt} = (\text{Fe}^{++}) [\text{HNO}_2] \{ \bar{x}_1 + \bar{x}_2 [\text{HNO}_2] \}$$

mit den Zahlenwerten, wie sich diese unter den angegebenen Versuchsbedingungen ($[H] = 0.11$; $p_{NO} = 0.95$ Atm.) bei kritischer Diskussion des Gesamtbildes ergeben,

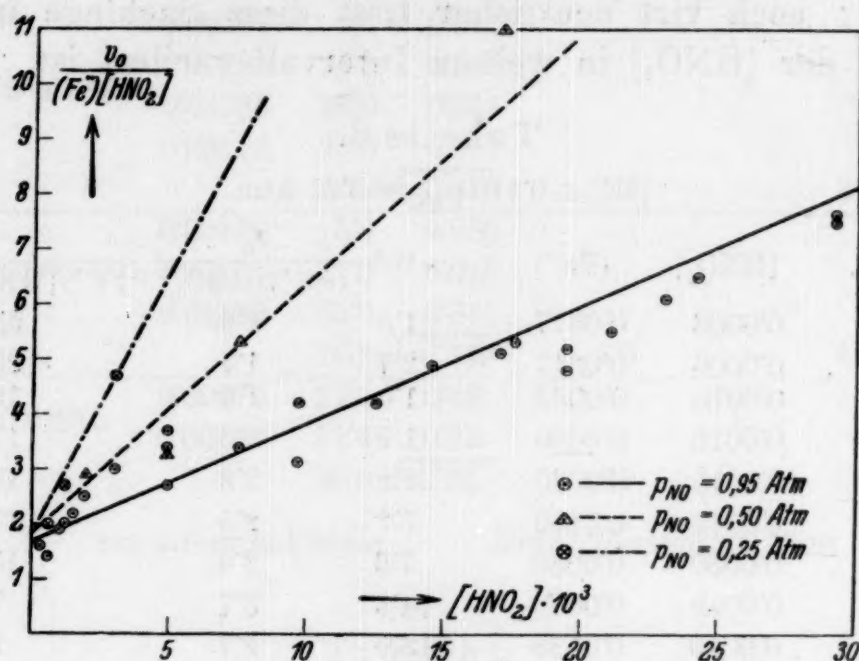


Fig. 1.

$$\bar{x}_1 = 1.7; \bar{x}_2 = 2.1 \cdot 10^2$$

(vgl. Fig. 1), bzw. da $(Fe^{..}) = \frac{[Fe^{..}]}{\alpha}$ und $\frac{d(NO)}{dt} = \beta \frac{d(Fe^{..})}{dt}$,

$$\frac{d(Fe^{..})}{dt} = -\frac{d(HNO_2)}{dt} = -\frac{d(Fe^{..})}{dt} = [Fe^{..}][HNO_2] \{x_1 + x_2 [HNO_2]\},$$

wo

$$x_1 = \frac{\bar{x}_1}{\rho}, \quad x_2 = \frac{\bar{x}_2}{\rho}, \quad \rho = \alpha\beta = \frac{\Gamma\Gamma''}{\Gamma'^2} = \frac{\Gamma(\Gamma + 2p_{NO})}{(\Gamma + p_{NO})^2},$$

demnach unter den angegebenen Versuchsbedingungen ($\rho = 0.613 \cdot 1.385 = 0.85$)

$$x_1 = 2.0; \quad x_2 = 2.5 \cdot 10^2.$$

Die zeitliche Verfolgung der Oxydation (bei konstantem $[H]$ und p_{NO}) an Hand des entwickelten NO (x) führt demzufolge, wenn a und b die (analytischen) Anfangsgehalte an Ferrosalz und salpetriger Säure sind, zur Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = \bar{x}_1 (a - \xi)(b - \xi) \{1 + \gamma(b - \xi)\},$$

wo $\xi = \frac{x}{\beta}$, $\gamma = \frac{\bar{x}_2}{\bar{x}_1} = \frac{x_2}{x_1}$, oder unter Einführung

$$a\beta = \bar{a}, \quad b\beta = \bar{b}, \quad b + \frac{1}{\gamma} = b^*, \quad b^*\beta = \bar{b}^*, \quad \bar{x}_2^* = \frac{\bar{x}_2}{\beta^3} = \frac{x_2 \alpha}{\beta^2} = x_2 \frac{\Gamma\Gamma'}{\Gamma''^2}$$

$$\frac{dx}{dt} = \bar{x}_2^* (\bar{a} - x) (\bar{b} - x) (\bar{b}^* - x)$$

und integriert

$$x_2 \alpha t = \frac{1}{(a-b)(a-b^*)} \ln \frac{\bar{a}}{\bar{a}-x} + \frac{\gamma}{a-b} \ln \frac{\bar{b}}{\bar{b}-x} - \frac{\gamma}{a-b^*} \ln \frac{\bar{b}^*}{\bar{b}^*-x}.$$

Tab. 7 gibt ein Beispiel der solcherweise durchgeführten Errechnung von $x_2 \alpha$, dessen Konstanz (Gangfreiheit), wie man durch Probieren findet, an $\gamma \sim 120$ geknüpft ist, welcher Betrag in der Tat dem Verhältnis $\frac{\bar{x}_2}{\bar{x}_1} = \frac{210}{1.7} = 124$ entspricht; in befriedigender Übereinstimmung mit den oben angeführten Mittelwerten folgt aus dem zeitlichen Verlauf der Oxydation

$$x_2 = \frac{1.83 \cdot 10^3}{0.613} = 3.0 \cdot 10^2; \quad x_1 = \frac{3.0 \cdot 0^2}{120} = 2.5.$$

Tabelle 7.

Versuchs-Nr. 76. $a = 0.00798$; $b = 0.0152$; $[H^+] = 0.12$; $p_{NO} = 0.95$ Atm.;

$\gamma = 120.$

t Min.	$x \cdot 10^3$	$x_2 \alpha \cdot 10^{-2}$
1	0.38	(1.44)
2	0.86	1.65
4	1.69	1.80
6	2.40	1.85
9	3.28	1.98
12	4.00	1.90
15	4.60	1.84
20	5.36	1.86
25	5.98	1.81
30	6.55	1.85
40	7.32	1.78
∞	11.05	—

Mittel 1.83

Unter sonst konstant gehaltenen Bedingungen ($[H^+]$, p_{NO}) entartet die Ordnung in bezug auf HNO_2 für sehr niedrige bzw. sehr hohe HNO_2 -Konzentrationen zur Ordnung 1 bzw. 2, so daß dann die Reaktion, unter Einbeziehung von (Fe^{++}) , zweiter bzw. dritter Ordnung wird. Für den ersteren Fall sei in Tab. 8 ein Beispiel gegeben, das des weiteren in Hinblick auf den Überschuß von (Fe^{++}) gegen (HNO_2) monomolare Berechnung gestattet; aus der diesbezüglichen Konstante ergibt sich

$$x_1 = \frac{2.3 \cdot 0.58 \cdot 10^{-2}}{(Fe^{++})_m \rho} = 2.0^{26}.$$

$$^{26} \text{ Genauer: } \frac{2.0}{1 + \gamma [HNO_2]_m} = 1.8.$$

Tabelle 8.

Versuchs-Nr. 79. $a=0.00798$; $b=0.00150$; $[H^+]=0.11$; $p_{NO}=0.95$ Atm.

t Min.	$x \cdot 10^3$	$10^2 \cdot \frac{1}{t} \lg \frac{\bar{b}}{\bar{b}-x}$
4	0.10	0.54
6	0.16	0.58
10	0.26	0.58
15	0.38	0.58
20	0.49	0.59
25	0.59	0.58
31	0.70	0.58
40	0.84	0.57
∞	2.07	—
		Mittel 0.58

Rolle des Wasserstoff-Ions.

Über die Rolle des H^+ -Ions informiert Tab. 9, Fig. 2: *die Geschwindigkeit steigt bei sonst konstant gehaltenen Verhältnissen*

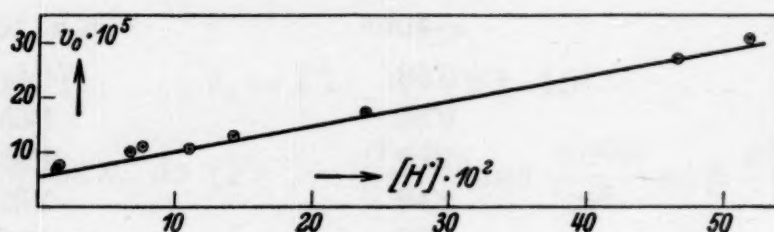


Fig. 2.

linear mit $[H^+]$ an. Unter den betreffenden Versuchsbedingungen ($(Fe^{2+})=0.00793$, $[HNO_2]=0.00486$, $p_{NO}=0.95$ Atm.) ergibt sich

Tabelle 9.

 $(Fe^{2+})=0.00793$; $[HNO_2]=0.00486$; $p_{NO}=0.95$ Atm.

Versuchs-Nr.	$[H^+]^{27}$	$v_0 \cdot 10^5$	$\frac{v_0 \cdot 10^5 - 5.5}{[H^+]}$
33	0.013	7.0	
30	0.015	7.6	
1	0.067	10.0	
40 ²⁸	0.075	11.2	
Tab. 6, Fig. 1	0.11	10.5	45 ²⁹
20 ²⁸	0.142	13.0	53
7	0.238	17.0	48
36	0.466	27.0	46
85 ²⁸	0.518	30.8	49

²⁷ Bezüglich der Berechnung s. S. 128.²⁸ Der Versuch, unter anderen Konzentrationsbedingungen (vgl. Tab. 13) ausgeführt, wurde auf die hier in Rede stehenden Verhältnisse umgerechnet.²⁹ Siehe nachfolgende Anmerkung.

nach Fig. 2³⁰:

$$v_0 = (5.5 + 45[H']) \cdot 10^{-5},$$

also

$$\begin{aligned} \frac{v_0}{0.00793 \cdot 0.00486} &= \bar{x}_1 + \bar{x}_2 \cdot 0.00486 = 1.42 + 11.6[H'] = \\ &= \bar{k}'_1 + \bar{k}''_1[H'] + 2.1 \cdot 10^2 \cdot 0.00486, \end{aligned}$$

demnach für $p_{\text{NO}} = 0.95$ Atm.

$$\frac{d(\text{NO})}{dt} = (\text{Fe}^{2+})[\text{HNO}_2] \{ \bar{k}'_1 + \bar{k}''_1[H'] + \bar{x}_2[\text{HNO}_2] \}$$

mit den Zahlenwerten

$$\bar{k}'_1 = 1.42 - 1.02 = 0.40; \quad \bar{k}''_1 = 11.6,$$

bzw.

$$\frac{d(\text{Fe}^{2+})}{dt} = [\text{Fe}^{2+}][\text{HNO}_2] \{ k'_1 + k''_1[H'] + x_2[\text{HNO}_2] \}$$

mit den Zahlenwerten

$$k'_1 = \frac{\bar{k}'_1}{\rho} = 0.47; \quad k''_1 = \frac{\bar{k}''_1}{\rho} = 13.6; \quad x_2 = 2.5 \cdot 10^2.$$

Gemäß der sich in solcher Weise äußernden Rolle der H^+ -Ionen kann deren Wirksamkeit als *H^+ -Ionen-Katalyse* angesprochen werden.

Rolle des Stickoxyds.

*Verminderung*³¹ des NO-Druckes *erhöht* die Oxydationsgeschwindigkeit; darüber hinaus kann — zunächst in qualitativer Hinsicht — als auffälliges Merkmal dieser Beeinflussung angemerkt werden, daß sich diese mit Verminderung der HNO_2 -Konzentration prozentisch vermindert (Tab. 10). Da dies, wie wir gesehen haben, in qualitativ gleicher Weise für $[\text{HNO}_2]$ gilt, liegt es nahe, diesen NO-Effekt bloß dem in $[\text{HNO}_2]$ quadratischen

³⁰ Unter besonderer Bewertung der in den Rahmen der Versuchsreihe Tab. 6 (Fig. 1) fallenden Angabe.

³¹ Einer Variation von p_{NO} in entgegengesetzter Richtung — gegen *höhere* Drucke — war unsere Apparatur zunächst nicht gewachsen, doch beabsichtigen wir, gelegentlich unsere Versuche in dieser Richtung zu ergänzen (vgl. S. 125.). Hierdurch würde die Wirksamkeit von NO (auch in bezug auf die Koeffizienten α und β) noch deutlicher in Erscheinung treten, zumal dann auch die der Selbstzersetzung der salpetrigen Säure zugeordnete Korrektur (siehe S. 130, Anm. 21), die bei vermindertem Druck aus bekannten Gründen in erhöhtem Maße zum Ausdruck kommt (vgl. E. ABEL und H. SCHMID, l. c.), in Wegfall käme.

Term der Reaktionsgeschwindigkeit, d. i. in der obigen Darstellung dem Glied

$$\bar{\kappa}_2[\text{HNO}_2] \left(= (\text{für } [\text{H}^+] = 0.11) \frac{v_0}{(\text{Fe}^{++})[\text{HNO}_2]} - 1.7^{32} \right)$$

Tabelle 10.

[H⁺] = 0.11.

Versuchs-Nr.	(Fe ⁺⁺)	[HNO ₂]	p _{NO}	v ₀ · 10 ⁵	p _{NO} ⁻ Verhältnis	v ₀ ⁻ Verhältnis
67	0.0318	0.00060	0.95	2.7		1.41
84			0.25	3.8		
90	0.0080	0.00120	0.95	1.9	3.8	1.37
89			0.25	2.6		
78	0.0080	0.00300	0.95	7.3		1.58
93			0.25	11.5		
15	0.0159	0.00194	0.95	7.4		1.22
43			0.50	9.0		
77	0.0080	0.00750	0.95	20.0	1.9	1.60
94			0.50	31.9		
81	0.00105	0.01700	0.95	9.1		2.17
87			0.50	19.7		

zuzuordnen, und zwar in Hinblick auf den genannten antipaten Zusammenhang in der Weise, daß

$$\kappa_2 = \frac{\bar{k}_2}{p_{\text{NO}}},$$

mit dem Zahlenwert

$$\bar{k}_2 = 2.1 \cdot 10^2 \cdot 0.95 = 2.0 \cdot 10^2,$$

bzw.

$$k_2 = \frac{\bar{k}_2}{\rho} = \kappa_2 \cdot 0.95 = 2.4 \cdot 10^2.$$

Tab. 11 zeigt — mit Rücksicht auf die nicht ganz leichte Durchführbarkeit der Versuche in wohl durchaus befriedigender Weise —, daß dieser Sachverhalt in der Tat zutreffend ist. Die gestrichelten Geraden in Fig. 1 geben unter den der ausgezogenen Linie entsprechenden Verhältnissen den Verlauf von $\frac{v_0}{(\text{Fe}^{++})[\text{HNO}_2]}$ bei p_{NO} = 0.25 ⊗, bzw. 0.50 △ Atm. wieder.

Bleibt die Ausbildung von p_{NO} bzw. von [NO] automatisch dem Reaktionsfortschritt anheimgestellt, so wirkt NO als Reaktionsprodukt *negativ autokatalytisch*.

³² Siehe S. 132.

³³ Siehe S. 132.

³⁴ Siehe S. 132.

Tabelle 11.

$[H^+] = 0.11$.

Versuchs-Nr.	(Fe ⁺⁺)	[HNO ₂]	P _{NO}	$v_0 \cdot 10^5$	$\bar{k}_2 \cdot 10^{-2} (= \bar{x}_2 \cdot P_{NO} \cdot 10^{-2})$
84	0.0318	0.00060		3.8	(1.1)
89	0.0080	0.00120	0.25	2.6	2.1
93	0.0080	0.00300		11.5	2.6
50	0.0159	0.00486	0.30	50.0	2.8
43	0.0159	0.00194		9.0	(3.1)
49	0.0159	0.00486		25.0	2.5
94	0.0080	0.00750	0.50	31.9	2.4
87	0.00105	0.01700		19.7	2.7

Der

Einfluß der ionalen Konzentration

ist innerhalb weiter Grenzen ³⁵ geringfügig. Erst recht erhebliche Erhöhung des ionalen Gehaltes scheint die Geschwindigkeit im Sinne eines Anstiegs zu beeinflussen, wobei freilich Gleichgewichtsverschiebungen eine merkliche Rolle spielen können (Tab. 12).

Tabelle 12.

(Fe⁺⁺) = 0.00793; [HNO₂] = 0.00486; $[H^+]_m = 0.014$; P_{NO} = 0.95 Atm.

Versuchs-Nr.	j	$v_0 \cdot 10^5$
30	0.5	7.6
33	1.0	7.0
34	3.8 ³⁶	13.8

Nach dem Vorstehenden ergibt sich für die Oxydationsgeschwindigkeit von Ferrosalz durch salpetrige Säure zu Ferri-salz *allgemein* ³⁷:

³⁵ Im Rahmen unserer Versuche lag die ionale Konzentration *durchschnittlich* zwischen 0.3 und 0.5; ein Einfluß dieser Variation konnte nicht konstatiert werden.

³⁶ Zusatz von 0.64 m K₂SO₄.

³⁷ Die Arbeit E. SCHRÖERS (l. c.) führte lediglich zu dem dritten, in [HNO₂] quadratischen Term, und zwar, wie Nachrechnung ergibt, hauptsächlich infolge des Umstandes, daß dort dieser Term wegen der — sehr viel niedrigeren Drucken entsprechenden — geringen NO-Gehalte, die dem zufälligen Verbleiben in Lösung überlassen waren, im allgemeinen überwog, so daß die andern beiden Terme überdeckt wurden; aus gleichem Grunde blieb auch die Rolle der H⁺-Ionen, die von SCHRÖER bloß dem Zurückdrängen der HNO₂-Dissoziation zugeschrieben wird, verborgen. Im übrigen ließ der genannte Forscher das Fe⁺⁺-FeNO⁺⁺-Gleichgewicht bei seinen Berechnungen unberücksichtigt; führt man dieses ein, so schwanken seine Konstanten (k_2^*), offenbar infolge der auch vom Verfasser betonten Unsicherheit in den ihm durch seine Versuchsanordnung aufgenötigten, laufend durchgeführten NO-Bestimmungen, innerhalb seiner Versuche (Tab. 3 bis 10) recht erheblich; sie liegen etwa zwischen $8 \cdot 10^{-3}$ und $3 \cdot 10^{-2}$ (Zeit in Sekunden; Mol/L; 20° C), so daß, falls zu Mittelbildung Zuflucht genommen

$$\begin{aligned}
\frac{d(\text{Fe}^{+++})}{dt} &= - \frac{d(\text{Fe}^{++})}{dt} = - \frac{d(\text{HNO}_2)}{dt} = \\
&= [\text{Fe}^{++}][\text{HNO}_2] \left\{ k'_1 + k''_1 [\text{H}^+] + k_2 \frac{p_{\text{NO}}}{[\text{HNO}_2]} \right\} \\
&= k'_1 [\text{Fe}^{++}][\text{HNO}_2] \left\{ 1 + q_1 [\text{H}^+] + q_2 \frac{p_{\text{NO}}}{[\text{HNO}_2]} \right\} \\
&= \alpha^{38} k'_1 (\text{Fe}^{++}) [\text{HNO}_2] \left\{ 1 + q_1 [\text{H}^+] + q_2^* \frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{NO}]} \right\}^{39} \\
\frac{d(\text{NO})}{dt} &= \beta \frac{d(\text{Fe}^{+++})}{dt},
\end{aligned}$$

mit den Zahlenwerten

$$k'_1 = 0.47; \quad k''_1 = 13.6; \quad k_2 = 2.4 \cdot 10^2; \quad k_2^{*39} = 0.46$$

$$q_1 = \frac{k''_1}{k'_1} = 29.0; \quad q_2 = \frac{k_2}{k'_1} = 5.1 \cdot 10^2; \quad q_2^{*39} = 0.98$$

$$\Gamma = 1.51; \quad \Gamma^{*39} = 2.9 \cdot 10^{-3}; \quad \alpha = \frac{\Gamma}{\Gamma + p_{\text{NO}}} = \frac{\Gamma^*}{\Gamma^* + [\text{NO}]};$$

$$\beta = \frac{\Gamma + 2 p_{\text{NO}}}{\Gamma + p_{\text{NO}}} = \frac{\Gamma^* + 2 [\text{NO}]}{\Gamma^* + [\text{NO}]}$$

(25° C; Konzentrationen in Mol/L; Druck in Atm.; Zeit in Minuten).

Die nachstehende Zusammenstellung (Tab. 13) gibt einen Überblick über die Versuche; die letzte Kolumne bringt den Zusammenhang zwischen den gefundenen und den an Hand der entwickelten Kinetik aus dem angegebenen Zahlenmaterial berechneten (Anfangs-) Geschwindigkeiten.

Im Rahmen der Versuche wurde $[\text{HNO}_2]$ im Verhältnisse 1:100 variiert, (Fe^{++}) und $[\text{Fe}^{++}]$ 1:40, $[\text{Fe}^{+++}]$ 1:100, $[\text{H}^+]$ 1:40, p_{NO} 1:4; die (Anfangs-) Geschwindigkeit variierte 1:50.

werden darf, diese etwa zu $1.6 \cdot 10^{-2}$ führen würde; dies gäbe in unseren Einheiten (Zeit in Minuten) $k_2^* \sim 1.0$, eine Übereinstimmung in der Größenordnung, die in Hinblick auf die nicht ganz gleichen Versuchsbedingungen, die Unsicherheit der Mittelbildung und die von E. SCHRÖDER mit vollem Recht hervorgehobene große Schwierigkeit der analytischen Messungen als hinreichend angesehen werden darf; haben wir uns doch insbesondere von der Schwierigkeit zeitlich zugeordneter, reihenweiser Bestimmungen der jeweiligen NO-Gehalte im Substrate bei anfänglichen orientierenden Versuchen selbst genugsam überzeugen können.

³⁸ Gleichgewicht zwischen Lösung und NO-Atmosphäre vorausgesetzt.

³⁹ Die mit * bezeichneten Konstanten gelten bei Ersatz von p_{NO} (in Atm.)

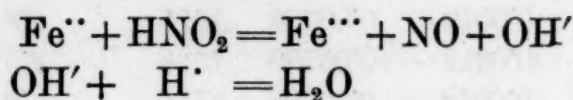
durch $[\text{NO}]$ (Mol/L); $p_{\text{NO}} = \frac{[\text{NO}]}{1.93 \cdot 10^{-3}}$ (25°) (L. W. WINKLER, Z. physik. Chem. 9 (1891) 171; Ber. dtsh. chem. Ges. 34 (1901) 1408).

Tabelle 13.

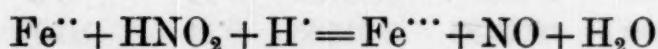
Versuchs-Nr.	PNO	[HNO ₂]	(Fe ⁺⁺)	[H ⁺]	$v_{\text{gef.}} \cdot 10^5$	$v_{\text{gef.}}$
						$v_{\text{ber.}}$
68	0.95	0.0003	0.0317	0.11	1.5	0.89
84	0.25	0.0006	0.0319	0.11	3.8	0.91
67	0.95	0.0006	0.0317	0.11	2.7	0.78
80	0.95	0.0010	0.00798	0.11	1.8	1.18
89	0.25	0.0012	0.00798	0.11	2.6	1.00
90	0.95	0.0012	0.00798	0.11	1.9	1.00
79	0.95	0.0015	0.00798	0.11	2.6	1.08
43	0.50	0.00194	0.01586	0.11	9.0	1.15
15	0.95	0.00194	0.01586	0.11	7.4	1.14
39	0.25	0.0030	0.00798	0.11	11.5	1.13
78	0.95	0.0030	0.00798	0.11	7.3	1.30
50	0.30	0.00486	0.01586	0.11	(50.0)	1.26
49	0.50	0.00486	0.01586	0.11	25.0	0.87
3	0.95	0.00486	0.00793	0.11	14.3	1.36
8	0.95	0.00486	0.00397	0.11	6.7	1.27
11	0.95	0.00486	0.01586	0.11	26.0	1.24
12	0.95	0.00486	0.3172	0.11	38.0	0.91
23	0.95	0.00493	0.0133	0.11	18.0	1.00
94	0.50	0.00750	0.00798	0.11	31.9	1.09
77	0.95	0.00750	0.00798	0.11	20.0	1.02
20	0.95	0.00969	0.00798	0.11	37.0	1.27
17	0.95	0.00969	0.0159	0.11	65.0	1.20
64	0.95	0.00969	0.00198	0.11	6.0	0.84
76	0.95	0.0125	0.00798	0.11	41.9	0.97
65	0.95	0.01452	0.00198	0.11	14.1	1.02
87	0.50	0.0170	0.00105	0.11	19.7	1.24
81	0.95	0.0170	0.00105	0.11	9.1	0.97
88	0.95	0.0170	0.00105	0.11	10.7	1.14
75	0.95	0.0175	0.00105	0.11	9.8	1.00
56	0.95	0.0194	0.00793	0.11	79.0	0.89
63	0.95	0.0194	0.00198	0.11	18.4	0.83
73	0.95	0.0210	0.00105	0.11	12.2	0.90
74	0.95	0.0230	0.00105	0.11	14.7	0.93
62	0.95	0.0242	0.00120	0.11	19.0	0.88
59	0.95	0.0291	0.00264	0.11	57.4	0.96
66	0.95	0.0291	0.00079	0.11	17.4	0.98
33	0.95	0.00486	0.00793	0.0130	7.0	1.13
30	0.95	0.00486	0.00793	0.0150	7.6	1.17
1	0.95	0.00486	0.00793	0.0670	10.0	1.16
40	0.95	0.0100	0.0170	0.0753	68.0	1.16
3	0.95	0.00486	0.00793	0.11	10.5	1.00
20	0.95	0.00486	0.01586	0.142	26.0	1.09
7	0.95	0.00486	0.00793	0.238	17.0	1.05
36	0.95	0.00486	0.00793	0.466	27.0	1.02
85	0.95	0.00750	0.00793	0.518	51.0	1.07

Mechanismus der Reaktion.

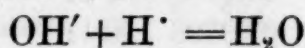
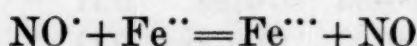
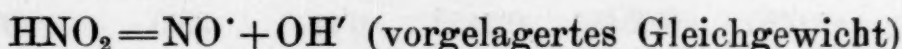
Gemäß den drei Termen obiger Geschwindigkeitsgleichung sind es *drei Parallelwege*, auf denen die Oxydation von Ferrosalz durch salpetrige Säure vor sich geht: der direkte bimolare Weg zwischen $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$ und HNO_2 :



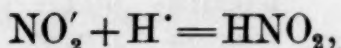
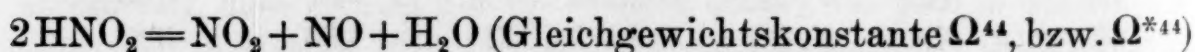
mit der Geschwindigkeitsgleichung $\frac{d_1'(\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot})}{dt} = k_1' [\text{Fe}^{\cdot\cdot}] [\text{HNO}_2]$, der — vielleicht nur scheinbar — mit der Bruttoreaktion zusammenfallende Weg:



mit der Geschwindigkeitsgleichung $\frac{d_1''(\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot})}{dt} = k_1'' [\text{Fe}^{\cdot\cdot}] [\text{HNO}_2] [\text{H}^{\cdot}]$, dessen Trimolarität etwa die Reaktionsfolge



nahelegen mag, so daß k_1'' das Produkt eines Geschwindigkeitskoeffizienten mit einer Gleichgewichtskonstante wäre, wobei freilich der Zwischenstoff NO^{\cdot} vorerst kaum weiter belegt werden kann⁴⁰, und schließlich, von E. SCHRÖER⁴¹ ausführlich diskutiert, der in seinem geschwindigkeitsbestimmenden Anteil an NO_2 geknüpfte Weg, wobei dieser Zwischenstoff von jener relativ außerordentlich schnell und daher praktisch dauernd im Gleichgewicht laufenden Reaktion⁴¹ geliefert wird, die nach unseren seinerzeitigen Untersuchungen⁴² auch für den spontanen Zerfall von HNO_2 in NO und HNO_3 die maßgebliche Rolle spielt⁴³:



⁴⁰ Vgl. S. 142, Anm. 51.

⁴¹ E. SCHRÖER, l. c.

⁴² E. ABEL, H. SCHMID und Mitarbeiter, l. c.

⁴³ Das dort vorliegende Erfordernis der Verdoppelung der Reaktionsgleichung ist lediglich durch die Rolle bedingt, die dort das Doppelmolekül N_2O_4 ($= 2\text{NO}_2$) spielt.

⁴⁴ $\Omega = \frac{p_{\text{NO}_2} \cdot p_{\text{NO}}}{[\text{HNO}_2]^2}$; $\Omega^* = \frac{[\text{NO}_2] [p_{\text{NO}}]}{[\text{HNO}_2]^2}$.

mit der Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{d_2(\text{Fe}^{++})}{dt} = \gamma_2 [\text{Fe}^{++}] p_{\text{NO}_2} = \gamma_2^* [\text{Fe}^{++}] [\text{NO}_2] = \gamma_2 \Omega \frac{[\text{Fe}^{++}] [\text{HNO}_2]^2}{p_{\text{NO}}},$$

wo

$$\gamma_2 \Omega = \gamma_2^* \Omega^* = k_2.$$

Da für die Ω zugeordnete Reaktion die Änderung der freien Energie bei 25°

$$\Delta F_{298}^0 = +2350^{45},$$

wird

$$\Omega_{298} = 1.9 \cdot 10^{-2},$$

so daß

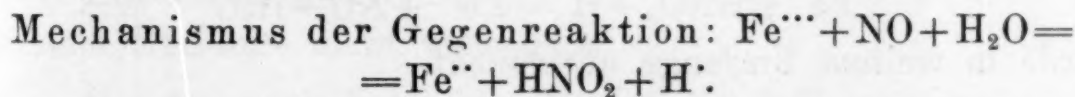
$$\gamma_2 = \frac{2.4 \cdot 10^2}{1.9 \cdot 10^{-2}} = 1.3 \cdot 10^4,$$

und unter der — wohl nicht unberechtigten — Voraussetzung, daß der (reine) Absorptionskoeffizient von NO_2 etwa von der Größenordnung desjenigen von NO (und der übrigen Gase) ist ($\sim 10^{-3}$),

$$\gamma_2^* \sim 10^7.$$

Mit wachsender HNO_2 -Konzentration und insbesondere bei sinkendem NO -Druck, also z. B. bei Evakuierung⁴⁶, steigt das Ausmaß des letztgenannten Reaktionsanteils an und wird (in nicht allzu saurer Lösung) das der Parallelreaktionen leicht überwuchern. In diesem Fall wird der Temperaturkoeffizient der Oxydation von Ferrosalz durch salpetrige Säure besonders hoch sein⁴⁷, da Ω bzw. Ω^* mit der Temperatur ansteigt.

Für einen erheblichen Einfluß der *ionalen Konzentration* gibt der aufgezeigte Mechanismus kaum Raum, wie dies denn auch die Versuche bestätigen.



Die Gegenreaktion, Reduktion von Ferrisalz durch NO ⁴⁸, ist in Hinblick auf die Lage ihres Gleichgewichtes⁴⁹ zwar zugänglich,

⁴⁵ G. N. LEWIS und M. RANDALL, I. c., S. 559 f.

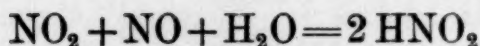
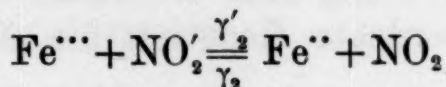
⁴⁶ Kann der Selbstzerfall der salpetrigen Säure unbeachtlich bleiben, so wird, insbesondere in Hinblick auf das starke Übersättigungsbestreben von NO , die Oxydationsgeschwindigkeit von Ferrosalz durch salpetrige Säure durch Rührung vergrößert (vgl. den auf einer analogen Gesetzmäßigkeit beruhenden Röhreffekt bei Auflösung von Metallen in HNO_3 ; E. ABEL, Z. angew. Ch. 44 (1931) 667.)

⁴⁷ Ähnlich, aber nicht in gleich ausgeprägter Weise, wie der Selbstzerfall der salpetrigen Säure.

⁴⁸ Vgl. B. C. BANERJI und N. R. DHAR, Z. anorg. allg. Chem. 122 (1922) 70.

⁴⁹ Siehe S. 126.

ihre Kinetik aber bei der Enge des zur Verfügung stehenden Gebietes wohl schwer faßbar. Nichtsdestoweniger kann es wohl — auch nach anderweitigen Erfahrungen⁵⁰ — als recht wahrscheinlich gelten, daß diese Reduktion über die Stufen⁵¹ ver-



läuft, wonach der Mechanismus der Reduktion mit einem Anteile des Mechanismus der Oxydation zusammenfielen; hiernach wäre salpetrige Säure Induktor und — bei hinreichender Darstellung von NO — die Links-Rechts-Geschwindigkeit⁵² der Reduktion gemäß

$$-\frac{d(\text{Fe}^{+++})}{dt} = \gamma'_2 [\text{Fe}^{+++}] [\text{NO}'_2] = \gamma'_2 \frac{K_{\text{HNO}_2}^{53}}{[\text{H}']} [\text{Fe}^{+++}] [\text{HNO}_2] = \bar{\gamma}_2 [\text{Fe}^{+++}] [\text{HNO}_2]$$

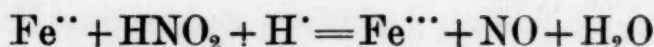
unabhängig von der Konzentration (dem Drucke) des Reduktionsmittels NO.

Da $\frac{\gamma_2}{\gamma'_2}$ gleich der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $\text{Fe}^{++} + \text{NO}_2(g) = \text{Fe}^{+++} + \text{NO}'_2$ ist und diese sich aus der Abnahme der freien Energie ($\Delta F_{298}^\circ = -3190$) zu $2.2 \cdot 10^2$ berechnet, so wird

$$\gamma'_2 = 5.9 \cdot 10^1, \quad \bar{\gamma}_2 = \frac{2.9 \cdot 10^{-2}}{[\text{H}']}.$$

Zusammenfassung der Ergebnisse.

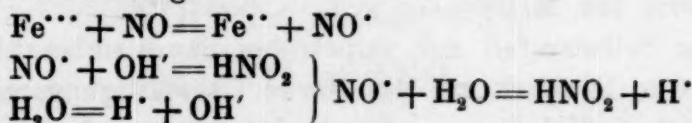
1. Die Kinetik der Oxydation von Ferrosalz durch salpetrige Säure



wurde in weitem Umfange untersucht.

⁵⁰ E. ABEL und Mitarbeiter, l. c.

⁵¹ Sollte NO[•] tatsächlicher Reaktionsträger sein können (siehe S. 140), so wäre auch an die Stufenfolge



zu denken.

⁵² Der inverse Vorgang, der bei der Lage des Gleichgewichts Berücksichtigung verlangt, ist der in vorliegender Arbeit behandelte.

⁵³ $K_{\text{HNO}_2} = 5.0 \cdot 10^{-4}$ (25°) (M. SCHÜMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 33 (1900) 527; A. KLEMENC und F. POLLAK, Z. physik. Chem. 101 (1922) 150; A. KLEMENC und E. HAYEK, Mh. Chem. 53/54 (1929) 407; H. SCHMID, R. MARCHGRABER und F. DUNKL, Z. Elektrochem. 42 (1936) 582). Berücksichtigung der ionalen Konzentration unterblieb.

2. Die Lage des Gleichgewichtes wurde überprüft.

3. Der Oxydation superponiert sich die Reaktion der Anlagerung von NO an Fe^{2+} , wodurch die NO-Stöchiometrie des reinen Oxydationsvorganges notwendig gestört wird; für dauerndes Gleichgewicht zwischen Lösung und konstant gehaltenem NO-Druck wurden die bezüglichen Beziehungen entwickelt.

4. Die Lage des Gleichgewichtes der Anlagerungsreaktion wurde überprüft.

5. Die Oxydation vollzieht sich über drei Parallellinien: Umsatz zwischen Fe^{2+} und HNO_2 , zwischen Fe^{2+} , HNO_2 und H^+ (H^+ -Ionenkatalyse) und zwischen Fe^{2+} und NO_2 , welch letzterer Partner dem praktisch dauernd eingestellten Gleichgewichte zwischen salpetriger Säure, NO_2 und NO entstammt⁵⁴.

6. Demgemäß lautet die Kinetik der Oxydation:

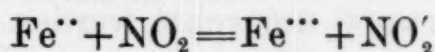
$$\frac{d(\text{Fe}^{3+})}{dt} = [\text{Fe}^{2+}][\text{HNO}_2] \left\{ k_1' + k_1''[\text{H}^+] + k_2 \frac{[\text{HNO}_2]}{p_{\text{NO}}} \right\};$$

$k_1' = 0.47$; $k_1'' = 13.6$; $k_2 = 2.4 \cdot 10^2$; k_2^* (bei Ersatz von p_{NO} durch $[\text{NO}]$) $= 0.46$. (25° ; Konzentrationen in Mol/L; Druck in Atm.; Zeit in Minuten). Das Reaktionsprodukt NO wirkt negativ autokatalytisch.

Der Versuchsumfang erstreckte sich auf eine Variation von $[\text{HNO}_2]$ im Verhältnisse 1:100, von (Fe^{2+}) und $[\text{Fe}^{3+}]$ 1:40, von $[\text{Fe}^{3+}]$ 1:100, von $[\text{H}^+]$ 1:40, von p_{NO} 1:4; die (Anfangs-) Geschwindigkeit variierte 1:50.

7. Ein maßgeblicher Einfluß der ionalen Konzentration ist in weitem Umfange nicht vorhanden.

8. Der Geschwindigkeitskoeffizient der Teilreaktion



berechnet sich zu $\gamma_2 = 1.3 \cdot 10^4$; γ_2^* (bei Ersatz von p_{NO_2} durch $[\text{NO}_2]$) $\sim 10^7$.

9. Der Mechanismus der Gegenreaktion, d. i. der Reduktion von Ferrisalz durch NO zu Ferrosalz, wird diskutiert.

⁵⁴ E. SCHRÖER, l. c.

Die Methodik der Konstitutionsermittlung hochmolekularer Naturstoffe¹

Von

K. FREUDENBERG

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 31. 7. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 10. 1936)

1. Tannin.

Anknüpfend an Gedanken, die EMIL FISCHER in seinem denkwürdigen Vortrage vor den deutschen Naturforschern und Ärzten 1913 in Wien entwickelt hat, äußerte er sich 6 Jahre später in seinem Todesjahr²:

„Solche Substanzen wie das Tannin gibt es ... eine recht große Anzahl. Ich erinnere hier nur an die Proteine und die komplizierten Kohlenhydrate. Ihnen steht die Forschung anders gegenüber als den einfachen Substanzen ...

Meine Meinung geht dahin, daß es selbstverständlich die letzte Aufgabe des Chemikers ist, alle komplizierten Gemische organischer Substanzen, welche die Natur uns darbietet, in die einzelnen Bestandteile zu zerlegen und deren Struktur durch Analyse und Synthese aufzuklären. Wo aber diese Aufgabe vorläufig nicht zu lösen ist, da braucht der Forscher keineswegs resigniert die Hände in den Schoß zu legen. Denn er kann auf einen Teilerfolg hinarbeiten, indem er solche Stoffe nicht als Einzelindividuen, sondern als Gruppe verwandter Körper behandelt und ihnen womöglich durch Synthese ähnlicher Substanzen zu Leibe geht.

Je enger die Gruppe umgrenzt werden kann, um so größer wird der Teilerfolg sein. Wie weit man auf solche Weise kommen kann, hoffe ich an dem Tannin gezeigt zu haben.“

¹ Nach Vorträgen, die im November 1935 vor den Ortsgruppen des Vereins Deutscher Chemiker in Innsbruck, Graz und Wien gehalten wurden. Aus einem Wunsche der Einladenden erklärt sich, daß die angeführten Beispiele den eigenen Arbeitsgebieten entnommen sind, also keine Vollständigkeit beanspruchen. Literatur: K. FREUDENBERG, Tannin, Cellulose, Lignin, Berlin 1933, sowie die anschließenden Arbeiten in den Berichten und Annalen der Chemie; für Insulin: letzte Jahrgänge der Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. Für Cellulose (1935) und Stärke (1936) vgl. Übersichten in der Chem.-Ztg.

² Ber. dtsch. chem. Ges. 52 (1919) 809.

Die Galläpfeltannine sind amorph, besitzen Molekulargewichte bis zu 1700 (chinesisches Tannin in Bernsteinsäuredimethylester) und bestehen aus esterartig gebundener Gallussäure und Zucker. Im chinesischen Tannin sind etwa 9 (P. KARRER) Gallussäureeinheiten mit Glucose verbunden, und zwar derart, daß zunächst 5 Moleküle Gallussäure mit den 5 Hydroxylen der Glucose verestert sind und die meisten dieser Gallussäurereste wiederum an ihrem *m*-Hydroxyl weitere Gallussäure in Esterbindung (Depsidbindung) tragen. Das Naturprodukt ist zweifellos ein Gemisch aus Molekülen mit 8, 9, 10 Gallussäureeinheiten, deren Verteilung in den geschilderten Grenzen variiert. Auch für die Zuckerkomponente ist der Spielraum groß: sie kann in α - oder β -Form als Furanose oder Pyranose vorliegen.

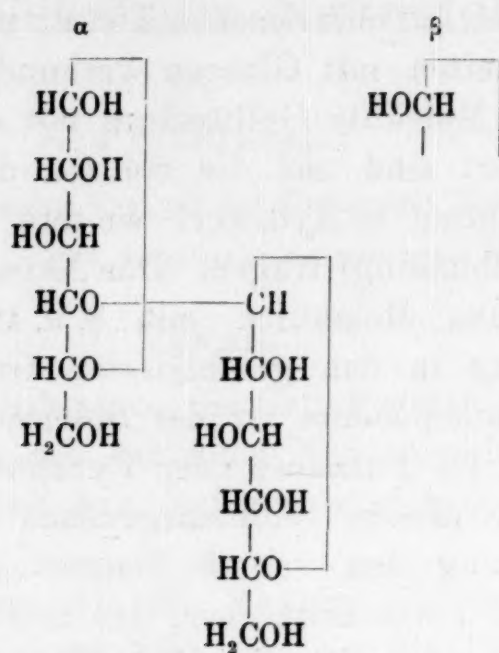
Gegenüber diesem Substanzgemisch mußte sich die Konstitutionsforschung den von E. FISCHER geschilderten Verzicht auferlegen; der Fortschritt aber, den E. FISCHER deutlich geahnt hat, bestand darin, daß die Forschung lernte, in Typen zu denken, indem es darauf ankommt, das *Bauprinzip* des Naturstoffs zu ermitteln. Elementarzusammensetzung, Molekulargewicht, quantitatives Verhältnis der Bausteine zueinander erhalten die Bedeutung von Durchschnittswerten; die Synthese kann nicht auf das von der Natur gebotene, untrennbare Gemisch, sondern nur auf eine idealisierte Einzelfraktion, in diesem Falle die Penta-digalloyl- α -glucopyranose hinstreben.

Diese Begriffsbildung mag uns heute selbstverständlich vorkommen; damals ist sie neu und für die weitere Erforschung der hochmolekularen Naturstoffe richtunggebend gewesen. Denn hier entwickelte sich eine Konstitutionsforschung, die auf ihre elementaren Grundlagen verzichten mußte: das definierte Molekulargewicht und die stöchiometrischen Verhältnisse der Elemente und Molekülgruppen.

2. Cellulose.

Während am Tanningemisch die Molekulargewichtsbestimmung wenigstens einen Durchschnittswert und die Größenordnung anzeigt, fehlt an der Cellulose dieses Hilfsmittel völlig. Nur daß das Molekulargewicht groß sei, d. h. viele Glucoseeinheiten umfasse, war der kritischen Konstitutionsforschung jederzeit bewußt. Im übrigen stand sie einer eigenartigen Eintönigkeit des Gebildes gegenüber, das nur aus Glucose besteht und wenige Angriffspunkte bietet. Die merkwürdigsten Hypothesen

tauchten auf, die wir hier beiseite lassen. In Wirklichkeit war man nicht über die Cellobiose, das vorletzte Spaltstück des Abbaus, hinausgekommen.



α - und β -Cellobiose.

An ihr konnten die am Tannin entwickelten Gedankengänge, die Frage nach dem Bindungsprinzip, ansetzen. In diesem Disaccharid liegt eine bestimmte Bindungsart von Glucose zu Glucose vor, die Cellobiosebindung. Die Ausbeute an Cellobiose übersteigt nicht 45 % (nach dem Ansatz $2 \text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$); damit sind nur 20 % aller Bindungen als Cellobiosebindungen gekennzeichnet. Welcher Art sind die übrigen Bindungen; sind sie alle Cellobiosebindungen oder kommen noch andere Bindungsarten vor? Vor dieser Frage versagte die bisherige Methodik der Strukturchemie. Dies änderte sich auch nicht durch die Strukturaufklärung der Cellobiose (W. N. HAWORTH) und die Auffindung kristallisierter Cellotriose und Tetraose unter den Abbauprodukten der Cellulose (R. WILLSTÄTTER, L. ZECHMEISTER). Denn für diese Oligosaccharide erhob sich die gleiche Frage.

Sie konnte durch die Untersuchung der Reaktionskinetik gelöst werden. Die einfachste Annahme, die geprüft werden konnte, ist die, daß jede Glucoseeinheit der Cellulose mit der nächsten durch die Cellobiosebindung verknüpft ist, daß also einheitliche Ketten vorliegen. Der Rechnung wurde (von 1921 ab) die Zahl von 100 Kettengliedern zugrunde gelegt. Wenn alle 99 Bindungen mit gleicher Geschwindigkeit gespalten werden, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß z. B. die 3. und die 41. Bindung gelöst wird, gleich groß. Wenn innerhalb eines jeden

der entstehenden Bruchstücke die Geschwindigkeit (die in jedem Bruchstück eine andere sein darf) wiederum gleich groß ist, so können im homogenen System an einem bestimmten Zeitpunkt maximal 33 % Biose vorhanden sein, und es durchlaufen während des gesamten Reaktionsverlaufes 67 % aller Zuckereinheiten die Stufe der Cellobiose. Der Versuch hat ergeben, daß außer den erwähnten 45 % Cellobiose ungefähr weitere 15—20 % während der Reaktion entstehen und verloren gehen, so daß die Zahl von 67 % nahezu erreicht und bestimmt nicht wesentlich überschritten wird — eine ausgezeichnete Bestätigung für die Annahme einheitlicher Cellobioseketten.

Die weitere Untersuchung hat ergeben, daß von den möglichen Vorstellungen über die Kinetik des Abbaus einheitlicher Ketten, von denen die oben geschilderte eine ist, die folgende eine bessere Annäherung an die Wirklichkeit bedeutet.

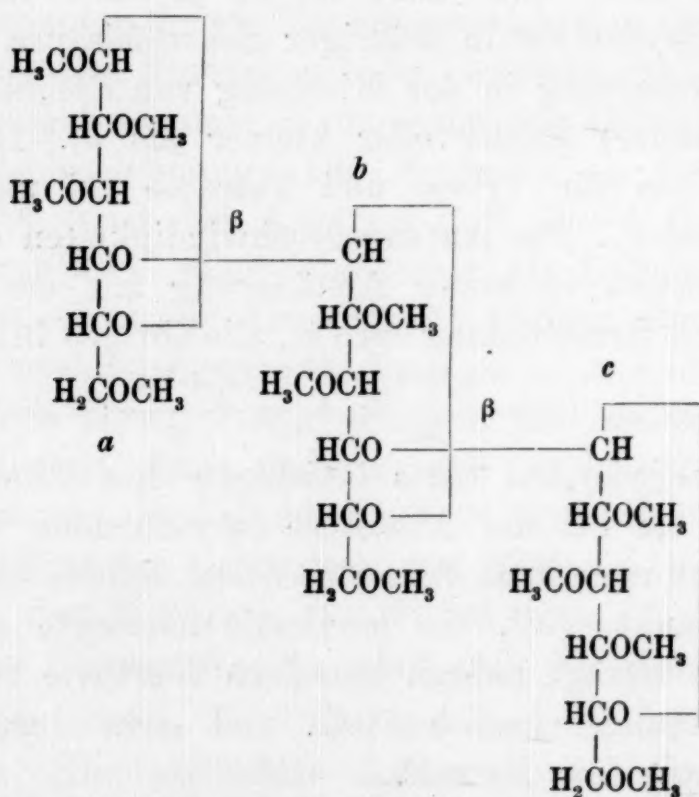
Die Spaltungsgeschwindigkeit k_2 der Cellobiose ist verschieden von der Anfangsgeschwindigkeit k_n , mit der die Cellulose gespalten wird. Und zwar ist k_n je nach den gewählten Bedingungen (Hydrolyse in wäßriger Schwefelsäure oder Acetolyse, d. h. Aufspaltung in der Mischung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure) größer oder kleiner als k_2 . Die Anfangsgeschwindigkeiten für Triose und Tetraose (k_3 und k_4) liegen zwischen k_2 und k_n . Die Anfangsgeschwindigkeiten dieser Oligosaccharide stimmen in erster Annäherung mit der Vorstellung überein, daß eine Randbindung nach k_2 , alle übrigen Bindungen nach k_n gespalten werden ($k_3 = \frac{k_2 + k_n}{2}$; $k_4 = \frac{k_2 + 2k_n}{3}$; $k_m = \frac{k_2 + (m-2)k_n}{m-1}$, wobei m die Gliederzahl eines beliebigen Spaltstücks bedeutet). Benutzt man die bei der Acetolyse herrschenden Werte für k_2 und k_n , so kann man nach Formeln, deren sinnreiche Aufstellung W. KUHN verdankt wird, die maximale Ausbeute an Cellobiose berechnen. Sie beträgt nahezu denselben Wert wie bei der ersten Näherungsrechnung, nämlich 70 %, und steht damit gleichfalls im Einklang mit dem Versuch.

Von allen Hilfsannahmen, die rechnerisch durchgeführt sind, gibt die zuletzt entwickelte die besten Ergebnisse bei der Nachrechnung der Kinetik des Hydrolysenverlaufes. In starker Schwefelsäure (ca. 50 %) wird Cellulose zu Glucose hydrolysiert. Den Fortgang der Reaktion kann man an der Zunahme der mit Jod titrierbaren Aldehydgruppen sehr genau verfolgen. Die beobachtete Kurve des mit der Zeit beschleunigten Spaltungsvor-

ganges stimmt mit der aus k_2 und k_n berechneten vorzüglich überein. Die Formeln hat gleichfalls W. KUHN entwickelt. Auch die Oligosaccharide der Cellulose fügen sich ein. Das Ergebnis bedeutet einen zwingenden Beweis für die Richtigkeit der zugrundegelegten Vorstellung, nämlich das Vorhandensein einheitlicher, nur mit Cellobiosebindungen zusammengefügter Ketten.

Nach der Auffindung der Cellotriose und Tetraose konnte dem Problem der Cellulose eine andere Formulierung gegeben werden: ist das Polysaccharid die Fortsetzung, gleichsam die Extrapolation der Reihe der Oligosaccharide? Oder stehen, was dasselbe bedeutet, Triose und Tetraose mit ihren Eigenschaften an der Stelle, die ihnen zwischen Biose und dem als ihre Extrapolation gedachten Polysaccharid zukommt?

Diese Frage ist, wie aus dem obigen entnommen werden kann, bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeiten bereits im bejahenden Sinne beantwortet. Am besten kann sie jedoch mit Hilfe des optischen Drehungsvermögens geprüft werden.



Methylierte Cellotriose (Dekamethyl- β -methyl-cellotriosid).

Zunächst muß die 1930 aufgefundene kristalline methylierte Cellotriose besprochen werden. Sie entsteht neben dem zugehörigen Biose- und Tetraosederivat bei der Methylierung von Abbauprodukten der Cellulose. Ihre Konstitution und Konfiguration konnte durch Abbau und Synthese völlig geklärt werden. Insbesondere ließ

sich durch die Synthese beweisen, daß beide Saccharidbindungen die hier bezeichnete β -Konfiguration, also Cellobioseanordnung besitzen. Die zugehörige Tetraoseverbindung, die gleichfalls kristallisiert, unterscheidet sich von dem Triosederivat dadurch, daß zwischen den Gliedern *a* und *b*, oder was dasselbe bedeutet, zwischen *b* und *c* ein weiteres Glied *b* eingeschoben ist. In der Octamethylcellobiose fehlt *b*; wenn die Methylcellulose eine Extrapolation dieser Reihe ist, besteht sie fast ganz aus Gliedern *b*, neben denen die beiden Endgruppen *a* und *c* zu vernachlässigen sind.

Nun hat sich zuerst an diesen Methylderivaten erwiesen, daß die molekulare Drehung der Triose von der Drehung der Biose um einen gewissen Betrag unterschieden ist, der gleich ist dem molekularen Drehungsunterschied von Tetraose und Triose und obendrein gleich ist der molekularen Drehung der Glucoseeinheit im Polysaccharid. Diese Beziehung ist sofort verständlich, wenn die Glieder *a*, *b*, *c* ihre voneinander unabhängigen Drehungsbeiträge besitzen, die erhalten bleiben, wenn die Zahl der Glieder *b* variiert. Hier ist also der seltene Fall der Gültigkeit der optischen Superposition gegeben. Man hat inzwischen ermittelt, daß die Superposition dem Entfernungssatz der optischen Drehung unterworfen ist: sie gilt, wenn chemische oder sterische Änderungen in genügender Entfernung von einem ins Auge gefaßten Asymmetriezentrum vorgenommen werden. Tatsächlich ist diese Bedingung hier erfüllt und optische Superposition zu erwarten.

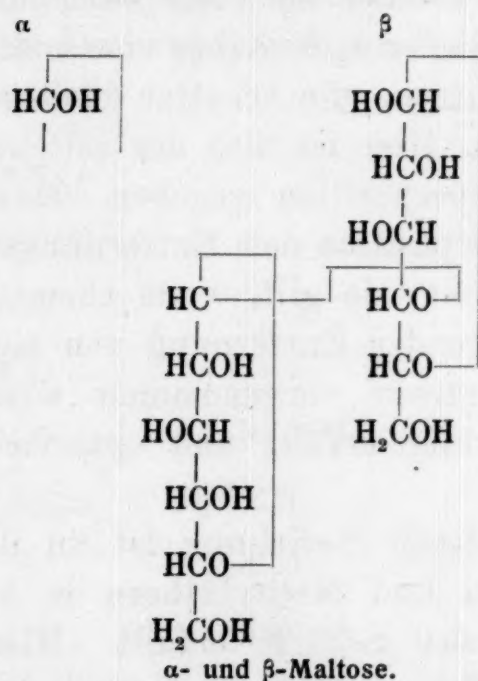
Die Gültigkeit dieser Beziehung ist an den freien Sacchariden, ihren Acetaten und Methyläthern in verschiedenen Lösungsmitteln mit großer Schärfe erfüllt. Hierin ist wohl der klarste Beweis für die geschilderte Formel der Cellulose zu erblicken. Die Schärfe dieser Beweisführung ist ausreichend, um die Behauptung zu erlauben, daß unter 50—100 Cellobiosebindungen der Cellulose keine Maltosebindung, die allein in Betracht kommen könnte, vorhanden ist.

Damit ist das Bauprinzip der Cellulose festgelegt. Unabhängig hiervon ist die Frage nach der Kettenlänge. Die chemischen Beweise haben bisher für etwa 200 Glieder gesprochen, nämlich das Reduktionsvermögen der endständigen Aldehydgruppe und die Menge der aus dem Endglied *c* der Methylcellulose entstehenden Tetramethylglucose (W. N. HAWORTH). Aber dieser Beweis ist neuerdings von K. HESS in Zweifel gezogen

worden zugunsten weit höherer Gliederzahlen. Aus der Viscosität schließt H. STAUDINGER auf eine Gliederzahl von der Größenordnung 1000.

3. Stärke.

Die beiden Anteile der Kartoffelstärke, Amylose und Amylopektin (M. SAMEC) verhalten sich wie bei der Methylierung (HAWORTH, HIRST), so auch in kinetischer Hinsicht völlig gleich. Sie folgen nebst ihrem Disaccharid, der Maltose, denselben Gesetzen wie die Cellulose, natürlich mit anderen Konstanten. Ausbeute an Disaccharid, zeitlicher Ablauf der Spaltung und vor allem auch hier das polarisationsoptische Verhalten (das auch an einer von WALDSCHMIDT-LEITZ aufgefundenen kristallinen Hexaose geprüft werden konnte) lassen auf Ketten schließen, in denen eine Maltosebindung der anderen folgt.



Die Grundlagen der Stärkechemie sind daher durch die an der Cellulose entwickelten Methode gesichert. Der Ausschluß anderer Bindungen kann jedoch nicht soweit getrieben werden, wie bei der Cellulose. Es kann gesagt werden, daß auf 30—50 Maltosebindungen keine andere Bindung vorkommen kann.

Die Tatsache, daß Amylasen aus Stärke bis zu 100% Maltose bilden, kann nur damit erklärt werden, daß vom Ende der Kette her Maltose um Maltose abgespalten wird. Auch bei vorgeschrittener Reaktion sind daher in der Mischung noch große Spaltstücke vorhanden, wodurch erklärt werden kann, daß die Jodreaktion erst zum Schluß verschwindet.

Methylierte Stärke liefert nach HAWORTH weit mehr Tetramethylglucose als Cellulose. Auf offene kürzere Ketten zu schließen ist jedoch unstatthaft, weil in den meisten Stärkefraktionen freie Aldehydgruppen fehlen. Daher sind, zum Teil unter Zuhilfenahme der organisch gebundenen Phosphorsäure, Verzweigungen der Ketten angenommen worden (MEYER und MARK, WALDSCHMIDT-LEITZ, STAUDINGER). Hierdurch würde zugleich das zweifellos große Molekulargewicht der meisten Stärkefraktionen erklärt. Auch große Ringe sind erwogen worden.

Es ist möglich, daß den kristallinen jodfärbenden Abbauprodukten, deren Entdeckung wir F. SCHARDINGER verdanken, für die Stärkechemie große Bedeutung zukommt. Denn es ist durchaus erwägenswert, daß diese durch *Bacillus macerans* gebildeten, nicht reduzierenden Dextrine keine Umwandlungs-, sondern richtige Abbauprodukte der Stärke sind und am Abschluß der Ketten teilnehmen. Ihre Untersuchung nach dem kinetischen und optischen Verfahren hat bisher ergeben, daß das Wichtigste dieser Dextrine vielleicht ein ringförmiges Pentaoseanhydrid mit 4 Maltosebindungen und einer β -Bindung ist, die jedoch keine Cellobiosebindung sein kann.

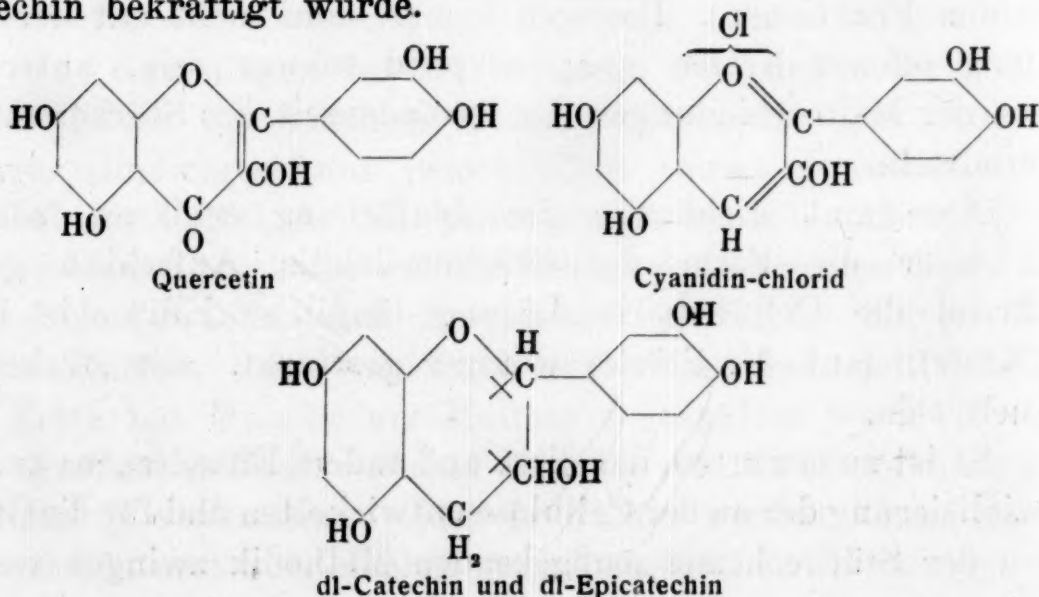
Vom Tannin unterscheiden sich Cellulose und Stärke dadurch, daß das Molekulargewicht wegen seiner Größe für die konstitutionschemische Beweisführung wesenlos wird. Man ist hier auf die Erforschung des Bindungsprinzips innerhalb des Moleküls und ohne Rücksicht auf seine Grenzen angewiesen. Dies wird bei der Cellulose durch die Schlichtheit der Konstitution erleichtert. Die Stärke hat mit ihr gemeinsam die Einheitlichkeit des Bausteins, der Glucose, wenn man von der geringen Menge akzessorischer Phosphorsäure absieht (bis 0.2 % in einzelnen Fraktionen). Dagegen kommt man nicht mit der Vorstellung offener Ketten aus; es wird schwer sein, unter der Masse der Maltosebindungen die Besonderheit des Stärkemoleküls zu ermitteln.

Diese muß nicht nur die Jodfärbung erklären, sondern auch über die Form des Stärkemoleküls Aufschluß geben. Während die Cellulose in Lösung längliche Ellipsoide bildet (W. KUHN), muß die Stärke weniger gestreckt, also stärker geknäuelte sein.

Es ist zu erwarten, daß diese und andere Einzelfragen zu einer Spezialisierung der an der Cellulose entwickelten und für die Grundlagen der Stärkechemie maßgebenden Methodik zwingen werden.

4. Kondensierte Gerbstoffe.

Die Entdecker des Resorcins und Phloroglucins, HLASIWETZ, BARTH und mit ihnen die österreichische Schule des vorigen Jahrhunderts, haben in mühsamer systematischer Arbeit mit der von ihnen eingeführten Kalischmelze die Bausteine zahlreicher phenolischer Naturstoffe ermittelt. Wo immer jene amorphen, rotliefernden Gerbstoffe herangezogen wurden, trat als Bruchstück Phloroglucin oder seltener Resorcin und daneben ein zweites Phenol, meistens Brenzcatechin, seltener Pyrogallol oder ein anderes Phenol auf. Als später ST. V. KOSTANECKIS Lebenswerk vorlag, ergab eine Übersicht über die natürlichen Flavone und Flavonole (Quercetin und seine Verwandten), daß diese niedermolekularen kristallinen Pflanzenpigmente dieselben Bausteine und in derselben Verteilung enthielten. Ihnen gesellte kurz darauf R. WILLSTÄTTER die kristallinen Anthocyanidine zu (Cyanidin und seine Verwandten), von denen dasselbe gilt. Die offensichtliche Verwandtschaft zwischen Flavonfarbstoffen, Anthocyanidinen und den amorphen höher molekularen rotliefernden (d. h. amorphe, rotbraune, unlösliche Kondensationsprodukte, sogenannte Phlobaphene bildenden) natürlichen Gerbstoffen führte zu der Vermutung, daß diese Gerbstoffe Kondensationsprodukte empfindlicher molekulardisperser Phenole aus der nächsten Verwandtschaft der Flavonfarbstoffe und Anthocyanidine sein müssen. Dem einzigen, bis dahin bekannten Naturstoff, der diesen Bedingungen genügt, dem Catechin, hatte man jedoch eine Formel zugeschrieben, die keine Verwandtschaft zu den genannten Pflanzenfarbstoffen erkennen ließ; die Nachprüfung ergab jedoch eine unmittelbare Beziehung, die durch Hydrierung des Cyanidins zu dl-Epi-catechin und sterische Umlagerung desselben in dl-Catechin bekräftigt wurde.



Catechin läßt sich leicht zum Catechu-Gerbstoff kondensieren; ein synthetisches, aus Resorcin (statt Phloroglucin) und Brenzcatechin aufgebautes Catechin kondensiert sich mit äußerster Leichtigkeit zu amorphen Gerbstoffen, die vom Quebracho-Gerbstoff nicht zu unterscheiden sind. Die Kondensationsstelle ist wahrscheinlich der Äthersauerstoff der Catechine, dessen Bindung mit dem benachbarten asymmetrischen C-Atom gesprengt wird. Ein Kernkohlenstoffatom eines zweiten Moleküls gibt seinen Wasserstoff an den Äthersauerstoff des ersten Moleküls ab, der zum Phenolhydroxyl wird; der Kernkohlenstoff des zweiten Moleküls verbindet sich mit dem Kohlenstoff an der ursprünglichen Ätherbindung des ersten Moleküls. Das entstehende dimolekulare Kondensationsprodukt besitzt wieder eine Ätherbindung und ist zu weiterer Kondensation fähig.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß hier ganz andere Wege als bei den voranstehenden Substanzen beschritten werden mußten. Die Ursache ist, daß die Kondensation irreversibel ist; aus den rotbildenden Gerbstoffen lassen sich durch Hydrolyse keine definierten Bausteine isolieren wie aus Tannin oder Polysacchariden. Während bei diesen die Betrachtung vom Baustein ausgeht und nach dessen Bindungsprinzip gefragt wird, muß im Falle dieser Gerbstoffe der zunächst hypothetische und durch Abbau nicht greifbare Baustein aus dem amorphen Kondensationsprodukt heraus konstruiert werden. Der Gedanke (1920), daß solche Naturstoffe überhaupt ein geordnetes System besitzen, das von einem bestimmten Baustein ausgeht, hat sich aus dem Vorstellungskreis E. FISCHERS entwickelt, der sich um Eiweiß, Saccharide und Tannin bewegte. Für den induktiven Vorgang, die Ableitung des zugrundeliegenden Bausteins aus seiner irreversibel veränderten Form in den Gerbstoffen, konnten hier pflanzenchemische Folgerungen verwendet werden; leider stehen sie in so eindringlicher Weise nur sehr selten zur Verfügung.

5. Lignin.

Die bisher geschilderten Wege der Begriffsbildung und Methodik mußten zwangsläufig zum Ligninproblem hinführen. Strenge Linienführung ist hier besonders nötig, denn kein Gebiet ist wie dieses bis in die allerletzte Zeit überschwemmt mit Arbeiten rein beschreibenden Inhalts, die sich mit Extraktionen und Fraktionierungen, Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen undefinierter Fraktionen abgeben.

Der Kürze halber wird im folgenden nur von dem Ligninanteil der Fichte gesprochen, der nach Entfernung der Kohlenhydrate und alles Löslichen übrig bleibt, einerlei, ob er in diesem Zustande in der Pflanze vorgebildet ist oder nicht.

In der Ligninchemie lassen sich zwei Wege erkennen, auf denen die Konstitutionsermittlung angestrebt wird.

Nach der einen Art des Vorgehens wird das Lignin wie eine molekulardisperse Substanz behandelt. Man bringt es auf irgend eine Weise in Lösung, bestimmt Molekulargewichte und errechnet aus Elementaranalyse, Methoxylgehalt und Acetylderivat eine Formel, z. B. $C_{46}H_{32}O_6(OCH_3)_5(OH)_5$. Da das Lignin gewisse Farbreaktionen der Aldehyde zeigt, wird eine Aldehydgruppe angenommen, eine Phenolgruppe oder ein Carboxyl sollen der Löslichkeit in Alkali, die gewisse Präparate zeigen, Rechnung tragen usw. Man sucht alsdann, oft ohne quantitative Bestimmung dieser oder anderer Gruppen, aus diesen Feststellungen eine Strukturformel zu entwickeln.

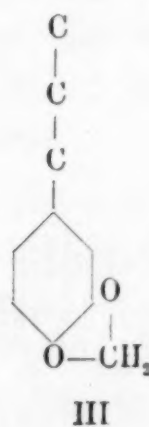
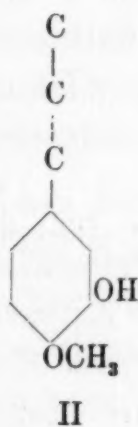
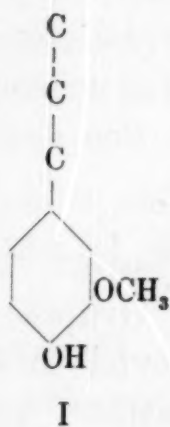
Diese Versuche, die bis in die letzte Zeit fortgesetzt werden, müssen sämtlich scheitern. Denn sie tragen nicht der Tatsache Rechnung, daß jede untersuchte Fraktion ein Gemisch ähnlicher Anteile von verschiedener Molekülgröße ist, die herausgegriffen ist aus einer Folge entsprechender Mischungen von höherem und niedrigerem Molekulargewicht. Tatsächlich ist es unter dem Einfluß dieser Betrachtungsweise nicht einmal möglich gewesen, die Frage zu entscheiden, ob das Lignin eine vorwiegend aromatische Substanz ist oder nicht.

Bei der anderen Betrachtungsweise wird angenommen, daß den vielen ähnlichen Fraktionen als Gemeinsames ein bestimmter *Baustein* zugrundeliegt, daß man es also, mit gewissen Einschränkungen, mit einem polymer-homologen Substanzgemisch zu tun hat. Daraus folgt die Suche nach dem Baustein und es folgt die Notwendigkeit, in *Molekülausschnitten*, nicht in abgeschlossenen selbständigen Molekülen (wie oben) zu denken. Das Prinzip der kontinuierlichen Kondensation muß gewahrt sein, das darin besteht, daß aus zwei Bauelementen (z. B. Aminosäure) ein Zweierstück entsteht, das wiederum die kondensationsbereiten Gruppen (hier NH_2 und $COOH$) des Einerstücks enthält und daher seinerseits im gleichen Sinne weiter reagieren kann. Hierzu kommen biochemische Gesichtspunkte: die zu rekonstruierenden Bausteine müssen biochemisch möglich sein und unter sich eine natürliche Gruppe bilden. Im Verlauf der Untersuchung trat eine weitere

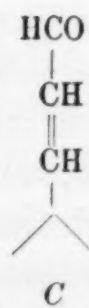
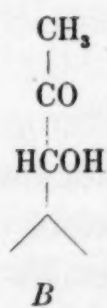
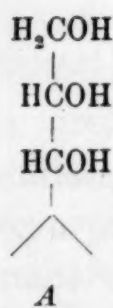
Frage hinzu: ob die Bausteine sich postmortal wahllos kondensieren, wie dies bei den rotbildenden Gerbstoffen der Fall zu sein scheint, oder ob sie sich nach einem physiologisch geregelten Prinzip in der lebenden Membran kondensieren. Das letztere dürfte beim Lignin im wesentlichen zutreffen.

Aus dieser Betrachtungsweise ist die heutige Ligninchemie entwickelt worden. Die begrifflichen Voraussetzungen — Suche nach dem irreversibel der Kondensation anheimgefallenen Baustein — entstammen der Gerbstoffchemie sowie — das Denken in Molekülausschnitten, die kontinuierliche Kondensation — hauptsächlich der Cellulosechemie.

Das bisherige Ergebnis kann hier nur kurz geschildert werden. Die Grundform variiert. Vorherrschend ist das Gerüst des Oxy-methoxy-phenyl-propans in der Anordnung I des Vanillins; daneben kommt vielleicht der Typus des Iovanillins II und sicher der des Piperonals III vor; im Buchenlignin gesellen sich methylierte Pyrogallolderivate hinzu.

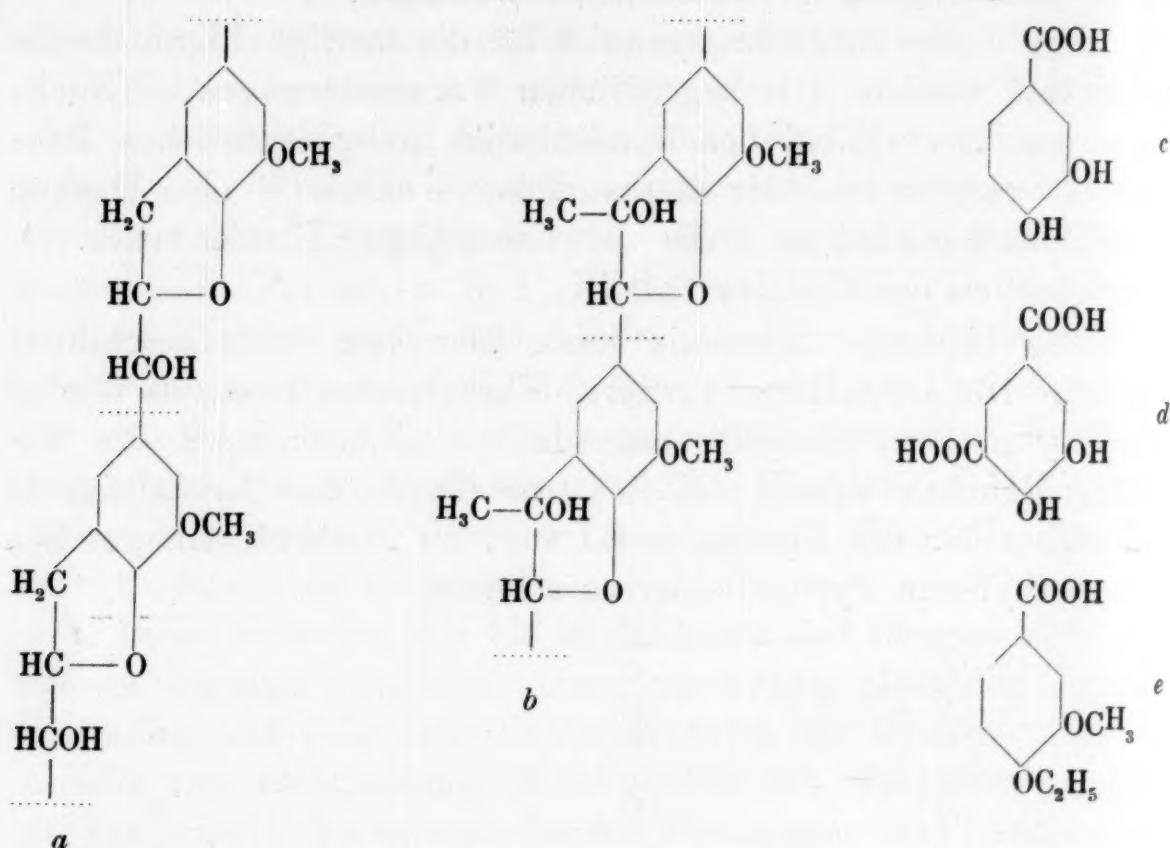


Diese häufig in Pflanzen vergesellschafteten Formen variieren auch in der Seitenkette, und zwar zwischen den eng verwandten Typen des Phenylglycerins *A*, Acetylphenylcarbinols *B* und Zimtaldehyds *C*.



Auch die Art der Verknüpfung scheint zu variieren: der Typus *A* I bildet Doppelglieder *a*, *B* I bildet *b*, usw.

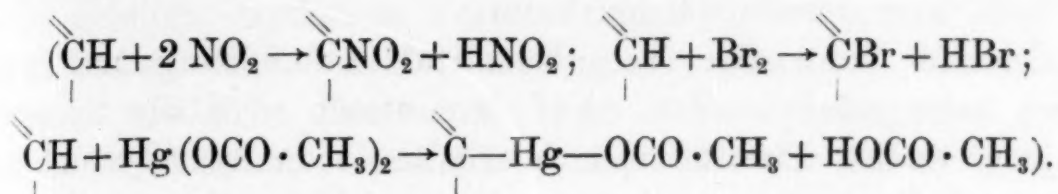
Daneben können einfachere Bindungsarten vorkommen, in denen Hydroxyle der Seitenkette (z. B. in *A* oder *B*) mit Phenolhydroxylen (in I oder II) veräthert sind. Andere Variationsmöglichkeiten sind in den eingangs erwähnten Arbeiten erörtert.



Die Methodik der Experimentalarbeit besteht in der möglichst genauen quantitativen Erfassung der Gruppen und ihrer Kennzeichnung; z. B. der Feststellung, wieviel Brückensauerstoff oder Hydroxyl auf ein Methoxyl entfällt, wieviel von diesem Hydroxyl sekundär (in *a*) oder tertiär (in *b*) ist, oder ob Phenolgruppen darunter sind. Die Auffindung und Bestimmung des abspaltbaren Formaldehyds (aus III) oder der oxydativ entstehenden Essigsäure (aus *b*) sind weitere Beispiele. Vor allem gehört hierhin die Suche nach Spaltstücken; außer Protocatechusäure (*c*) haben sich neuerdings Derivate der Isohemipinsäure (*d*) und nach Alkaliaufschluß, Äthylierung und Oxydation Äthyläthervanillinsäure (*e*) gefunden.

Lignin, ein dreidimensionales Gebilde (Spreitungsversuch), verhält sich wie ein Permutoid, daß auch im ungelösten Zustande „durchreagieren“ kann. Es läßt sich nitrieren, bromieren, mercurieren. Bei der quantitativen Behandlung dieser Reaktionen tritt der Unterschied von den molekulardispersen Stoffen besonders erschwerend hervor. Wenn wir Phenol nitrieren, arbeiten

wir aus der Reaktionsmasse die Nitrophenole heraus und werfen die „Schmierer“. Hier bleiben die Produkte der unvermeidlichen Nebenreaktionen neben denen der Hauptreaktion im Gefüge vergesellschaftet und sind nicht abzutrennen. Daher ist das Gesamtbild selbst so einfacher Reaktionen wie der genannten sehr kompliziert. Trotzdem hat sich erweisen lassen, daß es sich um Substitutionen von Benzolderivaten handelt und nicht um Additionen:



Es konnte ferner festgestellt werden, daß in der „Lignineinheit“ ($\frac{1}{2}a$, $\frac{1}{2}b$ etc.) 2 substitutionsbereite Benzolwasserstoffatome zur Verfügung stehen.

Die Behandlung des Lignins erfordert die vereinigte Methodik der Polysaccharide (Denken in Molekülausschnitten, Prinzip der kontinuierlichen Kondensation) und der Gerbstoffe (Suche nach Bausteinen unter Heranziehung biochemischer Betrachtung). Ein Vergleich soll die Fragestellung erläutern:

Man stelle ein Phenolharz her, aber nicht nur aus Phenol und Formaldehyd, sondern gebe Kresole, Acetaldehyd und andere Aldehyde hinzu. Ein Chemiker, der die Herkunft des Stückes nicht kennt, soll seine „Konstitution“ ermitteln. Wenn er das Bauprinzip erkannt hat, wird er nach den Bausteinen suchen. Ähnlich ist die Aufgabe am Lignin.

6. Hochmolekulare Naturstoffe mit spezifischer Wirksamkeit.

Die oben entwickelten Gedankengänge und Methoden dienen der Konstitutionsforschung an Substanzen und Substanzgemischen, die ein unbestimmbares oder für den Rückschluß auf einzelne Gruppen zu großes Molekulargewicht haben. In diesem Sinne werden sie hier hochmolekular genannt. Es gibt Stoffe dieser Art, die eine spezielle physiologische Wirksamkeit besitzen und durch einen biochemischen Test gekennzeichnet werden können, der bei ihrer Bearbeitung in entscheidender Weise herangezogen werden kann. Daher wurde das Arbeitsprogramm auch auf diese Stoffe ausgedehnt.

a) Insulin.

Dieses Hormon ist trotz seiner Kristallisationsfähigkeit ein Eiweißkörper von hohem Molekulargewicht, das heute ungefähr mit 12.000 angegeben werden kann. Es ist gekennzeichnet durch seine Fähigkeit, den Blutzucker, auch den normalen, zu senken. Der hierauf gestützte biochemische Test arbeitet mit einer befriedigenden Genauigkeit, so daß im laufenden Laboratoriumsversuch die Wirksamkeit der Präparate mit einer Genauigkeit von $\pm 10\%$ gemessen werden kann.

Insulin kann von der Konstitutionsforschung auf zwei Wegen angegriffen werden. Auf dem ersten wird die Substanz wie jeder andere Eiweißkörper bearbeitet, man hydrolysiert und sucht nach Spaltstücken, insbesondere solchen, die von den gewöhnlichen Aminosäuren abweichen. Man hat keine Besonderheiten finden können. Im Heidelberger Laboratorium wurde ein zweites Verfahren angewendet, in dem versucht wird, die zwischen gewöhnlichen Aminosäuren eingeschaltete spezifische Gruppe *im Verbande* des gesamten Moleküls zu kennzeichnen dadurch, daß man durch möglichst schonende chemische Einwirkung die Wirksamkeit zum Verschwinden bringt, um sie nach Möglichkeit durch andere Einwirkungen wieder hervorzuholen.

So gelang es z. B. durch schonende Acetylierung oder durch Behandlung mit Formaldehyd, unwirksame Präparate herzustellen, die durch sehr vorsichtige Abspaltung der Acetylgruppen oder des Formaldehyds wieder wirksam wurden. Mit Diazomethan (vorher schon durch Alkohol und kalte verdünnte Mineralsäure, CARR) gelingt es gleichfalls, reversibel zu schädigen. Hydrierende Mittel schädigen stark und lassen nur eine sehr unvollkommene Regeneration durch Dehydrierung zu. Oxydierende Mittel sowie Pepsin, Trypsin, Papain schädigen irreversibel. Die Vernichtung der Wirksamkeit durch verdünntestes Alkali kann irreversibel so geführt werden, daß weder Schwefelwasserstoff noch Ammoniak auftreten, die bei Verwendung stärkeren Alkalis abgespalten werden.

Diese Reaktionen lassen sich unterscheiden erstens in solche, die das Insulinmolekül in seiner Gesamtheit verändern. Ihr Ablauf läßt Schlüsse auf die Art der betroffenen Stellen zu, besonders wenn die Regenerierung gelingt. Bei der Acetylierung werden z. B. Amino- und Hydroxylgruppen erfaßt; die Wirksamkeit kehrt wieder unter Bedingungen, die darauf schließen lassen, daß es sich um die Wiederherstellung des Phenolhydroxyls der Ty-

rosingruppen handelt, während Aminogruppen ohne entscheidende Beeinträchtigung der Wirkung teilweise acetyliert bleiben dürfen. Die genannten proteolytischen Fermente schädigen offenbar einfach dadurch, daß sie die Kette zerschlagen und damit die allgemeinen Voraussetzungen für die Wirksamkeit der besonderen Gruppen zerstören.

Reaktionen einer zweiten Art spielen sich an dem besonderen, für die Wirksamkeit verantwortlichen Teile des Moleküls ab. Dahin gehören Oxydation, Veresterung, Hydrierung und Wirkung des Alkalis. Einheitliche Deutungsversuche, bei denen u. a. Lactone, vielleicht Enollactone eine Rolle spielen, sind heute noch nicht möglich; vor allem ist die Rolle der Disulfidgruppen noch ungeklärt.

Wenn auch die Fortschritte zur Kennzeichnung der maßgebenden Atomgruppierungen des Insulins langsam sind, so gelingt es doch, allmählich die zur Erörterung stehenden Möglichkeiten einzuschränken und Anlehnung an bekannte Systeme zu finden. In den letzten Jahren ist besonders in Amerika diese Methode der Kennzeichnung wirksamer Gruppen im Molekülverbande auf die Fermente angewendet worden.

b) Gruppenspezifische Substanzen.

Die soeben geschilderte, für spezifische hochmolekulare Substanzen ausgearbeitete Methodik vereinigt sich mit der für die Polysaccharide anzuwendenden auf dem Gebiete der merkwürdigen Stoffe, die als Träger der von LANDSTEINER entdeckten Blutgruppeneigenschaften (*A*, *B*, Null, *AB*) erkannt sind. Der Test ist ein serologischer; er erlaubt zwar, weniger als ein fünf-hundert-millionstel Gramm der *A*-Substanz aus menschlichem Urin erkennbar zu machen, ist aber für analytische Zwecke viel weniger scharf als z. B. der Insulintest. Mit seiner Hilfe gelingt es, die Substanz anzureichern (aus 1000 Litern = 50 kg Trockensubstanz 150 mg) und nachzuweisen, daß die im stickstoffhaltigen Polysaccharid angetroffenen N-Acetylgruppen notwendig für die Wirksamkeit sind. Sie lassen sich durch Baryt entfernen und mit Keten wieder einführen, wobei die zunächst vernichtete Wirksamkeit wiederkehrt; die entacetylierte, unwirksame Substanz läßt sich auch mit Pyridin-Essigsäureanhydrid acetylieren, wobei im Gegensatz zur Acetylierung mit Keten außer den durch Baryt freigelegten Aminogruppen auch die Hydroxyle acetyliert werden. Die durchacetylierte Substanz ist

gleichfalls unwirksam; wenn sie schonend derart entacetyliert wird, daß O-Acetyl abgetrennt, N-Acetyl jedoch erhalten bleibt, so kehrt die Wirksamkeit größtenteils wieder.

Auch die Individuen der Gruppen *B* und Null besitzen ähnliche Polysaccharide von anderer bzw. keiner Wirksamkeit. Die bisherige Erfahrung lehrt, daß die am Insulin entwickelte Methodik hier übersichtlichere Ergebnisse verspricht als am Insulin.

Überblickt man diesen Bericht, so erkennt man, daß die Methodik der Konstitutionsforschung der Ergänzung bedarf, sobald sie Stoffe angreift, deren Molekülen die scharfe Abgrenzung fehlt wegen der Größe des Moleküls oder der Untrennbarkeit von Gemischen. Obwohl jede der geschilderten Substanzen oder Stoffgruppen gesonderte experimentelle Verfahren verlangt, läßt sich erkennen, daß sie sämtlich auf wenige untereinander eng verbundene Vorstellungen zurückgehen, die herauszustellen der Zweck dieser Ausführungen war.

Zur Kenntnis der Halogenide der seltenen Erden x¹

Über die Schmelzpunkte, insbesondere der Bromide

Von

G. JANTSCH und K. WEIN

Aus dem Institute für allgemeine und anorg.-chem. Technologie und analytische Chemie der Technischen und Montanistischen Hochschule in Graz-Leoben

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 3. 8. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 10. 1936)

Bei unseren Arbeiten zur Charakterisierung der wasserfreien Halogenide der seltenen Erden, insbesondere über ihr Verhalten bei der Einwirkung von Wasserstoff auf dieselben und bei dem thermischen Abbau, haben wir uns in erster Linie mit den Chloriden und den Jodiden beschäftigt. Die Bromide, von welchen ein analoges Verhalten zu erwarten war, haben wir nur gelegentlich in den Kreis dieser Untersuchungen einbezogen.

In der Mitteilung VI² berichteten wir über die Schmelzpunkte sämtlicher Chloride und Jodide der Reihe mit Ausnahme der Salze des Terbiums und des Europium-3-Jodides.

EuJ_3 zerfällt, wie wir zeigen konnten³, bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter Jodabscheidung in das Jodür. Reines Terbiummaterial stand uns leider nicht zur Verfügung. Auch von einzelnen Bromiden haben wir die Schmelzpunkte bereits bestimmt.

Wie bei Salzen mit Ionengittern zu erwarten war, schmelzen die Jodide des Lanthans, Cers und Praseodyms bei tieferen Temperaturen, als die entsprechenden Chloride. Dagegen liegt beim Neodymjodid und den Jodiden der folgenden Erden der Schmelzpunkt höher. Um diese merkwürdige Anomalie näher zu verfolgen, haben wir jetzt unsere bereits früher ausgeführten Schmelzpunkts-

¹ Abhandlung IX, G. JANTSCH u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. 216 (1933) 80.

² G. JANTSCH, H. JAWUREK, N. SKALLA u. H. GAWALOWSKI, Z. anorg. allg. Chem. 207 (1932) 355.

³ G. JANTSCH, H. ALBER u. H. GRUBITSCH, Mh. Chem. 53 u. 54 (1929) 305.

bestimmungen durch jene der Bromide ergänzt. Insbesondere erschien es uns erforderlich, die noch nicht bekannten Schmelzpunkte der Bromide der ersten Glieder der Reihe zu bestimmen. Der von M. BARRE⁴ ermittelte Schmelzpunkt des CeBr_3 ist, wie wir uns überzeugen konnten, unrichtig. Da uns ein besonders reines Samariummaterial zugänglich war, haben wir den Schmelzpunkt des SmBr_3 nochmals bestimmt und die neue Messung in Übereinstimmung mit jener gefunden, die der eine von uns mit H. JAWUREK⁵ durchgeführt hat.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der wasserfreien Bromide des Lanthans, Cers, Praseodyms und Neodyms dienten die röntgenspektroskopisch auf ihre Reinheit geprüften Oxyde, die zunächst in die wasserhaltigen Salze $\text{MBr}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mit reiner Bromwasserstoffsäure überführt wurden.

Lanthanbromid stellten wir durch Entwässern des Gemisches von $\text{LaBr}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mit Ammonbromid im Hochvakuum⁶ bei allmählichem Temperaturanstieg auf 360° her. Zur Darstellung der anderen Bromide wandten wir dagegen, um die bei der ersteren Methode stets auftretenden Verluste durch Verstäuben des Salzes zu vermeiden, in Analogie zu den von uns bereits früher beschriebenen Entwässerungsmethoden⁷ das allmähliche Erhitzen der 6er-Hydrate in einem Strom von reinstem Bromwasserstoff auf 360° an. Letzteren erhielten wir aus den Elementen durch Vermittlung eines Platinkontaktes bzw. reiner aktiver Kohle. Dabei wurde der vollständigen Entfernung des Sauerstoffes aus dem Gase entsprechende Beachtung geschenkt. Auf einen Zusatz von Ammonbromid, wie dies bei der Entwässerung der Salze der schwächer basischen Erden erforderlich ist, konnte bei den stark basischen Anfangsgliedern der Reihe verzichtet werden. Die Bildung basischer Salze trat nur bei unrichtigem Arbeiten auf.

Von jeder Darstellung haben wir einen Teil der Salze der Analyse zugeführt und den anderen Teil auf die bereits beschriebene Weise in das Kammrohr⁸ aus durchsichtigem Quarz gebracht. In dem letzteren wurde nachentwässert und dann schmolz man die einzelnen Röhrchen, in welchen die Salze der Schmelzpunktsbestimmung im Kreuzröhrenofen⁹ zugeführt wurden, ab. Wir haben stets 3 Röhrchen mit den analysierten, reinen Salzen von mindestens zwei von einander unabhängigen Darstellungen der Messung unterworfen.

⁴ M. BARRE, Bull. Soc. chim. (4) 11 (1912) 435.

⁵ Z. anorg. allg. Chem. 207 (1932) 357.

⁶ G. JANTSCH, N. SKALLA u. H. JAWUREK, Z. anorg. allg. Chem. 201 (1931) 214.

⁷ G. JANTSCH, H. JAWUREK, N. SKALLA u. H. GAWALOWSKI, Z. anorg. allg. Chem. 207 (1932) 361.

⁸ u. ⁹ G. JANTSCH, H. GRUBITSCH, F. HOFFMANN u. H. ALBER, Z. anorg. allg. Chem. 185 (1929) 54 und 60.

Folgende Tabelle gibt die Mittelwerte aus den einzelnen Bestimmungen:

LaBr ₃	783 ± 3°
CeBr ₃	732 ± 2°
PrBr ₃	693 ± 2° 680° (M. BARRE
NdBr ₃	684 ± 2°
SmBr ₃	664 ± 2°

Bei den Messungen konnten nur sehr geringe Streuungen beobachtet werden. Schmelzpunktsintervalle von 8° bis 20°, wie wir dieselben beim Cer- und Praseodymchlorid¹⁰, beim Gadoliniumbromid¹¹ und beim Samariumjodid¹⁰ festgestellt haben, traten nicht auf.

In nachstehender Tabelle sind die Schmelzpunkte sämtlicher seltener Erdhalogenide, die in unserem Institute gemessen wurden, zusammengestellt. Nur für das Terbiumchlorid wurde, da wir über kein reines Terbiummaterial verfügen, der von F. BOURION¹² gemessene Wert eingesetzt.

		Chlorid	Bromid	Jodid
57	La	860°	783°	761°
58	Ce	795—812°	732°	752°
59	Pr	769—782°	693°	733°
60	Nd	760°	684°	775°
61	—	—	—	—
62	Sm	678°	664°	816—824°
63	Eu	623°	—	—
64	Gd	609°	765°	926°
65	Tb	588°	—	—
66	Dy	654°	881°	955°
67	Ho	718°	914°	1010°
68	Er	774°	950°	1020°
69	Tu	821°	—	1015°
70	Yb	854°	940°	—
71	Cp	892°	—	1045°
39	Y	721°	904°	1000°

Am besten lassen sich die Ergebnisse in einem Diagramm (1) übersehen, in welchem auf der Senkrechten die Schmelztemperaturen und auf der Wagrechten die seltenen Erdelemente nach ihren Ordnungszahlen eingetragen sind.

Bei den Chloriden fallen die Schmelzpunkte mit fortlaufender Ordnungszahl bis zum Terbium und steigen dann wieder steil

¹⁰ G. JANTSCH, H. GRUBITSCH, F. HOFFMANN u. H. ALBER, l. c.

¹¹ G. JANTSCH, H. JAWUREK, N. SKALLA u. H. GAWALOWSKI, l. c.

¹² F. BOURION, Ann. Chim. Physique (8) 20 (1910) 549; 21 (1910) 49.

an. Bei den Bromiden ist ein ähnlicher Kurvenverlauf zu beobachten, doch wird das Minimum früher, und zwar beim Samarium bzw. beim Europium erreicht. Es folgt dann wieder ein Anstieg, der mit jenem der Chloride nahezu parallel verläuft. Bei den Jodiden kommt es nur zu einem kurzen Abfall der Schmelzpunkte; bereits von Neodym an steigt die Kurve wieder an. Der flache

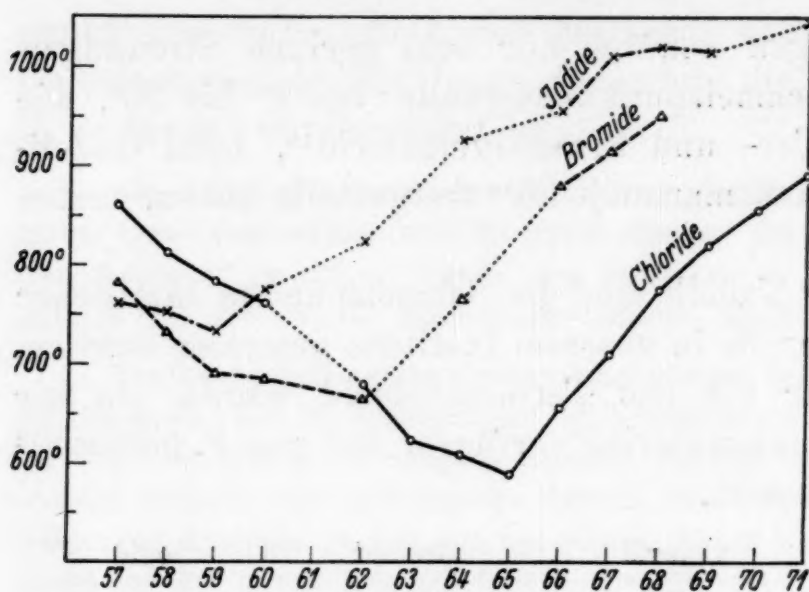


Diagramm 1

Verlauf derselben bei den Endgliedern der Reihe ist nicht ganz sicher. Bei den über 1000° schmelzenden Salzen wird die Bestimmung des Schmelzpunktes durch die starke Eigenstrahlung der Salze recht erschwert und es tritt bei diesen Temperaturen bereits Re-

aktion der Salze mit der Kieselsäure des Quarzröhrchens, meist allerdings nur in geringem Maße, ein.

Erwartungsgemäß müßten auch bei den Halogeniden der seltenen Erden, analog wie bei den Erdalkalihalogeniden, die Schmelzpunkte von den Chloriden zu den Bromiden und Jodiden fallen. Dies trifft aber nur für die Salze des Lanthans zu. Beim Cer und Praseodym ist die Reihenfolge Chlorid, Jodid, Bromid; beim Neodym und Samarium Jodid, Chlorid, Bromid und bei den folgenden Elementen haben die Jodide den höchsten, die Chloride den tiefsten Schmelzpunkt.

Nachstehendes Diagramm 2 nach W. KOSSEL¹³, in welchem auf der Ordinate die Schmelztemperaturen und auf der Abszisse die drei Ionen Cl', Br', J' aufgetragen sind, läßt diese Ergebnisse anschaulich erkennen.

Während für Salze mit typischem Ionengitter z. B. für die Halogenide des Calciums und Bariums ein fast geradliniger Abfall der Schmelzpunkte vom Chlorid zum Jodid beobachtet wird, zeigen nur die Halogenide des Lanthans ein analoges Verhalten, allerdings ist die Kurve beim Bromid schwach eingesattelt. Bei

¹³ W. KOSSEL, Z. Physik 1 (1920) 400.

den folgenden Elementen Cer, Praseodym und Neodym wird diese Einsattelung immer stärker. Beim Samarium besteht nur noch ein schwacher Abfall vom Chlorid zum Bromid, aber bereits ein starker Anstieg von diesem zum Jodid. Wegen der Unbeständigkeit des Europiumjodids fällt die Kurve für die Halogenide dieses Elementes aus. Vom Gadolinium an haben wir stets einen Anstieg der Schmelzpunkte vom Chlorid über das Bromid zum Jodid. Die Kurve nimmt einen fast geradlinigen Verlauf. Die Kurven der folgenden Elemente zeigen, soweit Messungen vorliegen, eine ähnliche Charakteristik, allerdings erhalten die Bromide mit steigender Ordnungszahl einen immer stärker ausgeprägten Knick nach oben. Die Halogenide des Yttriums reihen sich zwischen jene des Holmiums und Dysprosiums, was verständlich ist, da diese Elemente einen sehr ähnlichen Ionenradius besitzen¹⁴, nämlich $Y=0.827 \text{ \AA}$, $Dy\ 0.832 \text{ \AA}$, und $Ho\ 0.823 \text{ \AA}$.

Nach unseren Versuchen¹⁵ sind die Jodide mit Ausnahme jener des Samariums, Europiums und Ytterbiums bei den Schmelztemperaturen durchaus beständig. Ein Abdissoziieren von Jod tritt bei denselben nicht ein und eine Beeinflussung des Schmelzpunktes durch Übergang in eine niedrige Wertigkeitsstufe ist daher nicht möglich. Bereits A. FERRARI¹⁶ hat darauf hingewiesen, daß man bei Stoffen mit Ionengittern die regelmäßige Abnahme der Schmelztemperatur vom Chlorid zum Jodid nicht mehr beobachtet,

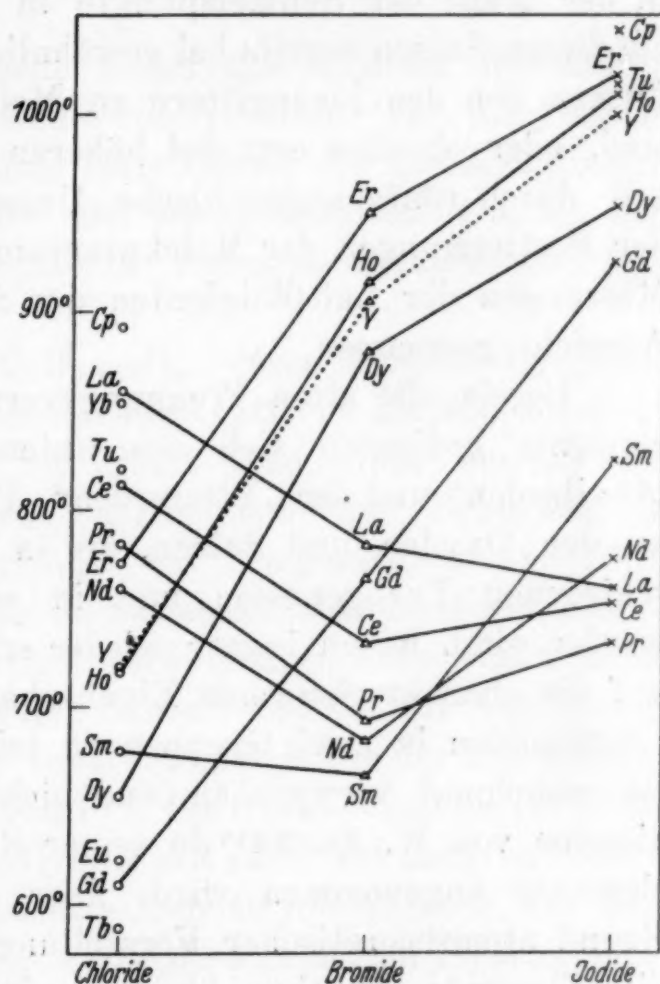


Diagramm 2.

¹⁴ G. V. HEVESY, Die seltenen Erden vom Standpunkt des Atombaues 1927, Seite 107.

¹⁵ G. JANTSCH u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem. 201 (1931) 209.

¹⁶ A. FERRARI, Atti III Congresso nazionale Chimica pure e applicata Firenze e Toscana (1929) 449.

wenn eine Änderung der Kristallstruktur auftritt. Aus den Beobachtungen von C. MATIGNON¹⁷, F. BOURION¹⁸ und unseren eigenen zeigt sich vom Neodym an eine Änderung der Kristallstruktur beim Kristallisieren der Bromide, insbesondere der Jodide aus dem Schmelzfluß. Den Chloriden möchten wir bei der Schmelztemperatur noch Ionengitter zuschreiben. Soweit aus dem Verlauf der Schmelzpunktskurven zu schließen ist, dürften die Bromide vom Gadolinium und die Jodide vom Neodym an zumindest in der Nähe der Schmelzpunkte in anderen Formen auftreten. Ob diesen Salzen bereits bei gewöhnlicher Temperatur Übergangsformen von den Ionengittern zu Molekülaggregaten zuzusprechen sind, oder ob dies erst bei höheren Temperaturen der Fall ist, soll durch röntgenographische Untersuchungen und Ergänzung der Bestimmungen der Molekularvolumen erwiesen werden. Auch Messungen der Leitfähigkeiten der Salze im Schmelzfluß sind in Aussicht genommen.

Bereits die alten Trennungsv erfahren für die seltenen Erd-elemente bedienten sich des unterschiedlichen Verhaltens der „Ceriterden“ und der „Yttererden“. Physiko-chemische Messungen an den Oxyden und Salzen, die in den letzten Jahren von verschiedenen Fachgenossen und in unserem Institute ausgeführt worden sind, haben immer wieder erkennen lassen, daß in Bezug auf die charakteristischen Eigenschaften ihrer Verbindungen die Lanthaniden in zwei Gruppen zu teilen sind. Diese Gruppierung ist manchmal verwaschen und nicht so scharf ausgeprägt, wie dieselbe von W. KLEMM¹⁹ in seiner Systematik der seltenen Erd-elemente angenommen wird, aber doch stets erkennbar. Auf Grund atomtheoretischer Vorstellungen umfaßt die erste Gruppe die Elemente Lanthan bis Europium, die zweite Gruppe jene von Gadolinium bis Cassiopeium. Unsere Untersuchungen über die Halogenide der seltenen Erden, die wir jetzt durch die Messungen der Schmelzpunkte einzelner Bromide ergänzt haben, haben gezeigt, daß bei denselben bezüglich der Schmelztemperaturen, wie insbesondere der Überführbarkeit der Halogenide in niedere Wertigkeitsformen, diese Gruppierung ebenfalls zum Ausdruck kommt.

¹⁷ C. MATIGNON, C. R. Acad. Sci. Paris **140** (1905) 1638; Ann. Chim. Physique (8) **8** (1906) 279.

¹⁸ F. BOURION, Ann. Chim. et Physique **20** (1900) 547.

¹⁹ W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **184** (1929) 345; **187** (1930) 29; **209** (1932) 321. — G. JANTSCH u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **216** (1933) 80.

Studien über cyclische Äther aus Glykolen

Von

A. FRANKE und A. KROUPA

Analytisches Laboratorium der Universität in Wien

(Eingegangen am 4. 7. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 10. 1936)

Über die Bildung cyclischer Äther aus höherem diprimären Glykolen liegen bereits eine Reihe von Arbeiten¹ vor. Im folgenden soll eine zusammenfassende Darstellung der diesbezüglichen Beobachtungen gegeben werden. Bei dieser Gelegenheit sollen die Ergebnisse bisher unveröffentlichter Versuche entsprechend Berücksichtigung finden.

Unterwirft man Diöle $C_nH_{2n+2}O_2$, deren Hydroxylgruppen in 1,6-Stellung oder weiter voneinander entfernt stehen, der Einwirkung von Schwefelsäure, so erhält man unter bestimmten Versuchsbedingungen cyclische Äther von der Bruttoformel $C_nH_{2n}O$. Die Ätherbildung erfolgt bei Temperaturen um 130° und bei einer ziemlich genau bestimmten Schwefelsäurekonzentration von ca. 57 %. Wesentlich verdünntere Säure wirkt noch nicht oxydbildend, konzentriertere Säure verkohlt. Die Ausbeuten an cyclischem Produkt zeigen innerhalb der Reihe der diprimären Glykole eine stetige Abnahme von 70 % für Oxido-hexan bis ca. 30 % für Oxido-tetradecan. Höhere Glykole mit einer sekundären Hydroxylgruppe ergeben annähernd dieselben Oxydausbeuten wie das diprimäre Glykol mit gleich weit entfernten primären Hydroxylen.

Die aus 1,4-Diölen unter ähnlichen Versuchsbedingungen erhaltenen Oxyde entsprechen in ihrer Konstitution dem Ausgangsmaterial, d. h. die Sauerstoffbrücke setzt in 1,4-Stellung an. Bei den 1,5-Diölen liegen die Verhältnisse ähnlich. Die erhaltenen

¹ Bisher sind über diesen Gegenstand folgende Arbeiten erschienen: A. FRANKE u. F. LIEBEN, Mh. Chem. **35** (1914) 1431; Mh. Chem. **43** (1922) 225. — A. FRANKE u. O. LIEBERMANN, Mh. Chem. **43** (1922) 589. — J. JEGOROW, Russ. phys. chem. Ges. **22**, 389. — A. FRANKE, Mh. Chem. **53** u. **54** (1929) 577. — A. FRANKE u. A. KROUPA, Mh. Chem. **56** (1930) 331 u. 347. — A. FRANKE, A. KROUPA u. TH. PANZER, Mh. Chem. **60** (1932) 106. — A. FRANKE, A. KROUPA u. S. HADZIDIMITRIU, Mh. Chem. **62** (1933) 119. — A. FRANKE, A. KROUPA u. O. SCHMID, Mh. Chem. **66** (1935) 406.

Über vielgliedrige cyclische Oxyde siehe die kürzlich erschienene Arbeit von M. STOLL und W. SCHERRER, Helv. chim. Acta. **19** (1936) 715.

Oxyde sind in der Hauptmenge 1,5-Oxyde, doch kann es zum Auftreten von 1,4-Oxyden kommen². Beim 1,6-Hexandiol entsteht das entsprechende 1,6-Oxyd nur mehr in so geringer Menge, daß es genauer Untersuchungen bedurfte, um es überhaupt nachzuweisen. Beim 1,7-Heptandiol und bei den bisher untersuchten Diolen mit noch entfernteren Hydroxylen konnte Bildung von ω, ω' -Oxyden überhaupt nicht mehr nachgewiesen werden.

Zur Konstitutionsermittlung der in diesen Fällen erhaltenen cyclischen Äther wurde zunächst die Oxydation angewendet. Sie ergab einwandfrei, daß es sich nicht um ω, ω' -Oxyde handeln konnte, da die diesen entsprechenden ω, ω' -Dicarbonsäuren nicht nachzuweisen waren. Dagegen war es auf Grund der aufgefundenen Spaltprodukte (Fettsäuren, Dicarbonsäuren) nicht möglich, die Konstitution der Oxyde eindeutig festzustellen. Es blieb zunächst auch die Frage offen, ob aus einem bestimmten höheren Diol nur ein einziges Oxyd entsteht, oder ob das erhaltene Produkt ein Gemisch von Isomeren darstellt. In letzterem Falle war zu erwarten, daß derartige Isomere wie etwa 1,4- und 1,5-Oxyde in ihren Eigenschaften sehr ähnlich sein würden, so daß an eine Trennung solcher Flüssigkeitsgemische durch Destillation nicht zu denken war.

Es lag nahe, die Unsicherheiten, die in der Aufspaltung der Kohlenstoffkette begründet sind, dadurch zu umgehen, daß die Oxydation nur bis zur Stufe der Ketonsäure geführt wurde. Tatsächlich gelang es, aus einer Reihe von Oxyden Ketonsäuren zu gewinnen, und zwar:

- aus Oxido-hexan: γ -Keto-capronsäure und δ -Keto-Capronsäure
- „ Oxido-heptan: γ -Keto-önanthsäure
- „ Oxido-decan: γ -Keto-caprinsäure
- „ Oxido-undecan: eine Ketonsäure vom Schmp. 80°, vermutlich γ -Keto-undecansäure.

Als Oxydationsmittel wurde CrO_3 verwendet. Die Ausbeuten an Ketonsäuren waren gering. In der Hauptsache wurden Bernsteinsäure und Fettsäuren erhalten, während gleichzeitig ein Teil des Oxyds unverändert blieb. KMnO_4 erwies sich als noch weniger brauchbar. Man erhält neben sehr wenig Ketonsäure Gemische von unverändertem Oxyd, Lactonen, Bernsteinsäure und Fettsäuren. Die Isolierung der Ketonsäuren ist schwieriger als bei der CrO_3 -Oxydation. Bei der großen Beständigkeit der Oxyde ist

² A. FRANKE, A. KROUPA u. O. SCHMID, Mh. Chem. 66 (1935) 407.

es nicht weiter verwunderlich, daß es nicht gut gelingt, Zwischenstufen der Oxydation festzuhalten, da die primären Oxydationsprodukte mindestens ebenso leicht weiter oxydiert werden, wie das Oxyd.

Wir haben daher zur Konstitutionsermittlung der Oxyde einen anderen Weg eingeschlagen. Durch Einwirkung konzentrierter Bromwasserstoffsäure auf Oxyde erhielten wir Dibromide, die sich mit KCN in Dinitrile überführen ließen. Die daraus erhaltenen Dicarbonsäuren³ konnten durch Vergleich mit synthetischem Material identifiziert werden. Umlagerungen sind bei dieser Reaktionsfolge nicht zu erwarten. Überdies wurde ein einheitliches Oxyd bekannter Konstitution in die Dicarbonsäure übergeführt⁴ mit dem Ergebnis, daß nur die dem Oxyd entsprechende Dicarbonsäure entstand. Es ist somit erlaubt, aus der Konstitution der Dicarbonsäuren auf die des Oxyds zu schließen.

Wir erhielten aus

Oxido-hexan: Korksäure, α -Methyl-pimelinsäure, α -Äthyl-adipinsäure

Oxido-heptan: α -Propyl-adipinsäure

Oxido-octan: α -Propyl-pimelinsäure, α -Butyl-adipinsäure

Oxido-decan: vorwiegend α -Hexyl-adipinsäure

Oxido-dodecan: „ α -Octyl-adipinsäure.

Die Trennung der isomeren Säuren erfolgte über die Diamide und Monoamide. Das Mengenverhältnis der erhaltenen Dicarbonsäuren läßt eine, wenn auch nur rohe Schätzung der Zusammensetzung der untersuchten Oxydgemische zu. Hierbei ist zu beachten, daß die Ausbeute an Säure für 1,4- und 1,5-Oxyde annähernd gleich ist. ω, ω' -Oxyd reagiert dagegen in der Stufe ω, ω' -Dibromid \rightarrow ω, ω' -Dinitril in bedeutend besserer Ausbeute. Hier ist eine entsprechende Korrektur anzubringen.

Auf Grund dieser Untersuchungen konnte für die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf diprimäre Glykole dargestellten Oxyde folgende Zusammensetzung ermittelt werden:

Oxido-hexan (aus 1,6-Hexandiol):	1,4-Oxido-hexan	ca. 60 %
	1,5- „ „	38,5 %
	1,6- „ „	1,5 %

³ A. FRANKE u. A. KROUPA, Mh. Chem. 56 (1930) 347. — A. FRANKE, A. KROUPA u. S. HADZIDIMITRIU, Mh. Chem. 62 (1933) 119.

⁴ A. FRANKE, A. KROUPA u. O. SCHMID, Mh. Chem. 66 (1935) 422.

Oxido-heptan (aus 1,7-Heptandiol): 1,4-Oxido-heptan ca. 33 %

Oxido-octan (aus 1,8-Octandiol): 1,4-Oxido-octan ca. 70 %

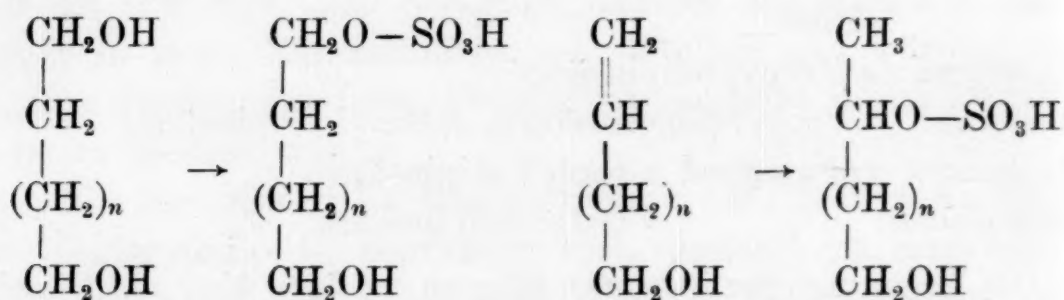
1,5- " " 30 %

Oxido-decan (aus 1,10-Decandiol): vorwiegend 1,4-Oxido-decan

Oxido-dodecan (aus 1,12-Dodecandiol): vorwiegend 1,4-Oxido-dodecan.

Zur Durchführung dieser Untersuchungen war es notwendig, γ - und δ -Ketonsäuren, α -Alkyl-pimelinsäuren und α -Alkyl-adipinsäuren darzustellen. Über die Synthesen dieser Vergleichssubstanzen wird im experimentellen Teil dieser Arbeit ausführlich berichtet.

Wir haben in einer früheren Arbeit⁵ nachgewiesen, daß die Bildung von derartigen Oxyden aus höheren diprimären Glykolen keine spezifische Reaktion der Schwefelsäure ist. Einwirkung von Phosphorsäure führt gleichfalls zur Oxydbildung. Wir haben in der genannten Arbeit Vermutungen über den Mechanismus der Reaktion geäußert, und zwar wurde folgender Verlauf angenommen:



Durch mehrfache Wiederholung dieses Vorganges gelangen die Hydroxylgruppen schließlich in eine für den Ringschluß günstige Lage und nun kommt es zur Oxydbildung. Wir haben angenommen, daß nur eine Hydroxylgruppe wandert, und zwar deshalb, weil sekundäre Hydroxyle leichter unter Bildung von Doppelbindungen abgespalten werden als primäre. Es wäre natürlich prinzipiell denkbar, daß in einem beliebigen Stadium der Reaktion auch die zweite Hydroxylgruppe zu wandern beginnt, so daß es zur Bildung von α, α' -dialkylierten Tetrahydro-furanen bzw. Tetrahydro-pyranen kommt. Derartige Körper konnten in keinem Fall nachgewiesen werden. Sie entstehen, wenn überhaupt, in nur geringer Menge. Unsere Annahmen über den Mechanismus der Oxydbildung gewinnen einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit dadurch, daß es möglich ist, unter den gleichen Versuchsbedingungen ebenso wie aus 1,11-Undecandiol auch aus

⁵ A. FRANKE u. A. KROUPA, Mh. Chem. 56 (1930) 334.

Undecylenalkohol⁶ und 1,10-Undecandiol Oxyd zu erhalten. Die drei Oxyde zeigen gleichen Sdp. und gleichen Geruch. Aus den Produkten der schonenden Oxydation mit CrO_3 läßt sich in allen drei Fällen dieselbe Ketonsäure von Schmp. 80° isolieren, so daß die Identität der Oxyde zumindest für einen Bestandteil bewiesen ist.

Es finden somit bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf höhere diprimäre Glykole neben der intermolekularen Reaktion (die zur Bildung hochsiedender, von uns nicht näher untersuchter Produkte führt), zunächst mindestens 2 Reaktionen nebeneinander statt.

Glykol \rightarrow Glykolschwefelsäure $\begin{cases} 1. \omega, \omega' \text{-Oxyd} \\ 2. \text{Wasserabspaltung zum ungesättigten Alkohol.} \end{cases}$

Die an Reaktion 2 anschließenden Folgereaktionen verlaufen offenbar mit großer Geschwindigkeit, da die „Ringverengerung“ zum Großteil bis zum 1,4-Oxyd führt. Die starke Abnahme der Bildungstendenz vom sechsgliedrigen zum siebengliedrigen Ring kommt in dem Verhältnis deutlich zum Ausdruck, in dem die Reaktion 1 neben 2 stattfindet. Der Befund steht in bester Übereinstimmung mit den Untersuchungen von STOLL und ROUVÉ⁷ über die Bildungsleichtigkeit derartiger Ringsysteme. In diesem Zusammenhang sollen noch zwei Versuche erwähnt werden, nämlich die Wasserabspaltung aus Heptanol-1-on-6 und die Einwirkung von NH_3 auf 1-Brom-heptanon-6. Während 1,5-Ketole leicht und quantitativ die entsprechenden ungesättigten Oxyde liefern⁸, erhielten wir aus dem 1,6-Ketol fast ausschließlich hochmolekulare Körper. Das Oxyd war nur durch den Geruch nachweisbar.

Das 1-Brom-heptanon-6 reagierte mit NH_3 unter den Bedingungen, unter denen aus 1-Brom-5-on-Verbindungen⁹ glatt das entsprechende Tetrahydro-pyridin entsteht, überhaupt nicht. Wurde durch erhöhte Temperatur eine Umsetzung erzwungen, so führte

⁶ Die Bildung von Oxyd aus Undecylenalkohol durch Einwirkung von ZnCl_2 oder H_2SO_4 war schon von N. LOGGINOW beobachtet worden. Er folgerte aus dem Verlauf der Oxydation, daß es sich um ein γ -Oxyd handle. Journ. russ. phys. chem. Ges. 45 (1913) 136—145.

⁷ STOLL u. ROUVÉ, Helv. chim. Acta 18 (1935) 1087—1125.

⁸ A. LIPP, Liebigs Ann. Chem. 289 (1896) 186. — A. FRANKE, A. KROUPA u. O. SCHMID, Mh. Chem. 66 (1935) 408.

⁹ A. LIPP, Liebigs Ann. Chem. 289 (1896) 199.

sie hauptsächlich zu hochmolekularen Basen. Bildung des sieben-gliedrigen Ringes konnte nicht nachgewiesen werden.

Von der glatten Bildung von Tetrahydro-pyridinen aus 1-Brom-5-on-Verbindungen haben wir bei der Synthese des α -Amyl-piperidins Gebrauch gemacht. Wir haben die Synthese durchgeführt, weil in einer früheren Arbeit¹⁰ eine aus Oxido-decan über das Dibromid erhaltene Base $C_{10}H_{21}N$ als α -Amyl-piperidin beschrieben wurde. Da das Oxido-decan ein Gemisch ist und vorwiegend aus 1,4-Oxyd besteht, bestand für die oben genannte Base die Möglichkeit einer anderen Konstitution als der eines Amyl-piperidins. Es ergab sich aber, daß der Sdp. der Base $C_{10}H_{21}N$ mit dem des synthetisch erhaltenen α -Amyl-piperidins übereinstimmt, ebenso der Schmp. des Chloroplatinats. Ein exakter Vergleich durch Mischschmelzpunkt der Chloroplatinate und anderer kristallisierten Derivate war nicht möglich, da das aus Oxidodecan erhaltene Präparat nicht mehr zur Verfügung stand.

Experimenteller Teil.

I. Oxyde.

Oxidohexan¹¹.

Mitarbeiter: F. SCHWEITZER u. M. WINISCHHOFER.

1. Darstellung des Oxyds.

77 g Hexandiol¹² wurden mit der zehnfachen Menge 50 % iger Schwefelsäure in einem Rundkolben unter gleichzeitigem Einleiten von Wasserdampf erhitzt, wobei zunächst so gearbeitet wurde, daß eine allmähliche Zunahme der Konzentration der Schwefelsäure eintrat. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines in das Reaktionsgemisch eingesenkten Thermometers dauernd kontrolliert. Lebhaftes Oxydbildung trat bei 133° ein, entsprechend einer Schwefelsäurekonzentration von 57 %. Diese Konzentration wurde nun bis zur Beendigung des Versuches beibehalten. Sobald kein Oxyd mehr übergang, wurde das gesamte Destillat mit Kochsalz gesättigt und nochmals destilliert, wobei das Oxyd rasch und von nur wenig Wasser begleitet übergang. Die wässrige Schicht wurde mit Kaliumcarbonat gesättigt und nach vollständiger Klärung abgelassen. Das Oxyd wurde zunächst mit $CaCl_2$ getrocknet. Ausbeute: 45,6 g entsprechend 70 % d. Th. Zur voll-

¹⁰ A. FRANKE u. W. PRODINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 542.

¹¹ A. FRANKE u. F. LIEBEN, Mh. Chem. **35** (1914) 1433.

¹² Dargestellt nach A. MÜLLER u. A. SAUERWALD, Mh. Chem **48** (1927) 523.

ständigen Entfernung hydroxylhaltiger Verunreinigungen wurde das Oxyd ca. 30 Minuten mit Na gekocht und darauf unter Anwendung eines Fraktionieraufsatzes wiederholt durchfraktioniert, wobei schließlich folgende Fraktionen erhalten wurden.

104 —107°	20·46 g	
107 —108·6°	1·30 „	Druck 749 mm
108·6—113°	4·48 „	

Durch weiteres Fraktionieren erfuhr das Verhältnis der Fraktionen keine Änderung mehr. Ungesättigte Körper, die sich in noch höhersiedenden Anteilen anreicherten, waren in diesen Fraktionen nicht vorhanden, wie sich durch Bestimmung der Jodzahl nach Wils zeigen ließ. Gefunden 1·3, entsprechend eine Verunreinigung von höchstens 0·02% C_6H_{10} .

Die Analysenresultate derartiger Fraktionen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den für $C_6H_{12}O$ berechneten Werten überein, wie wir schon bei früheren Versuchen festgestellt haben. So ergab eine Oxydfraktion vom Sdp. 104—105°.

0·1278 g Subst.: 0·3363 g CO_2 , 0·1377 g H_2O .

$C_6H_{12}O$. Ber. C 71·93, H 12·08.

Gef. „ 71·77, „ 12·05.

Die Werte einer Fraktion Sdp. 107—110° waren:

0·1534 g Subst.: 0·4039 g CO_2 , 0·1660 g H_2O . — 0·2816 g Subst.: 0·7432 g CO_2 , 0·3042 g H_2O .

Gef. C 71·81, H 12·11; C 71·98, H 12·08.

Zusammenfassung: Es ergibt sich im Falle des Oxido-hexans schon auf Grund der Destillation, daß das erhaltene Oxyd ein Isomerengemisch ist.

2. Oxydationsversuche.

Durchgreifende Oxydation von Oxido-hexanfraktionen Sdp. 104—105° mit Kaliumpermanganat (6 O für $C_6H_{12}O$) führte zu Essigsäure, Oxalsäure und Bernsteinsäure. Propionsäure war nicht mit Sicherheit nachzuweisen. Als Zwischenprodukt der Oxydation konnte γ -Acetyl-Buttersäure isoliert werden.

Aus einer Oxydfraktion Sdp. 107—110° erhielten wir bei derselben Behandlung neben Essigsäure, Oxalsäure und Bernsteinsäure auch Adipinsäure, allerdings in geringer Ausbeute (0·2 g aus 3 g Oxyd). Ihr Auftreten beweist die Anwesenheit von 1,6-Oxido-hexan. Das Auftreten der γ -Acetyl-buttersäure veranlaßte uns zu Versuchen, das Oxido-hexan mit einer zur völligen Aufspaltung unzureichenden Menge $KMnO_4$ zu oxydieren. Als sich die Unmöglichkeit herausstellte, auf diesem Wege Ketonensäuren in guter Ausbeute zu gewinnen, gingen wir zur Oxydation mit CrO_3 über.

2·4 g Oxyd (Sdp. 104—107°) wurden in 14 cm^3 Eisessig gelöst und eine Lösung von 4·8 g CrO_3 in wenig Wasser und 20 cm^3 Eisessig tropfenweise zugefügt, wobei schwache Erwärmung zu bemerken war. Dann wurde einige Zeit auf 50° und schließlich 4 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser verdünnt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat (50 cm^3) wurde im Scheidetrichter aufgefangen und zur Abschei-

dung von Oxyd mit Kaliumcarbonat gesättigt. So wurden etwa 0.4 g Oxyd zurückgewonnen. Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde mit Äther erschöpfend extrahiert. Nach Abdampfen des Äthers und der Essigsäure im Vakuum erhielten wir 1 g eines Rückstandes, den wir in wenig Wasser lösten und mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von 0.866 g Semicarbazidchlorhydrat und 1.047 g Natriumacetat versetzten und kurz erhitzen. Wir erhielten nach dem Abkühlen 0.7 g kristallisiertes Semicarbazon vom Schmp. 149°. Durch kurzes Kochen mit einer zur Lösung ungenügenden Menge absoluten Methylalkohols, Abfiltrieren und Abkühlen erhielten wir zunächst ein Kristallisat (I) Schmp. 164°. Der im Methylalkohol schwer lösliche Rückstand gab beim Umkristallisieren aus einer größeren Menge desselben Lösungsmittels Kristalle vom Schmp. 177° (Kristallisat II). Durch Einengen der Mutterlauge im Vakuum auf 1 cm³ wurde ein weiteres Kristallisat (III) vom Schmp. 148° gewonnen. Kristallisat I erwies sich als identisch mit γ -Keto-capronsäure-semicarbazon. Der Mischschmelzpunkt mit synthetischem γ -Ketocapronsäure-semicarbazon¹³ (Schmp. 170°) lag bei 165°. Der Mischschmelzpunkt mit synthetischem δ -Ketocapronsäure-semicarbazon¹⁴ (Schmp. 176°) lag bei 148°.

Kristallisat II war reines δ -Ketocapronsäure-semicarbazon. Mischschmelzpunkt mit synthetischem δ -Keto-capronsäure-semicarbazon lag bei 176°. Dagegen gab Kristallisat II mit dem Semicarbazon der γ -Keto-capronsäure starke Schmelzpunktsdepression (Schmp. 148°). Kristallisat III erwies sich als Gemisch von I und II.

Auch im mikroskopischen Bild zeigten die einzelnen Kristallisate volle Übereinstimmung mit den synthetischen Produkten. Kristallisat I bestand aus derben Kristallblöcken, Kristallisat II aus feinen Nadeln, während Kristallisat III beide Formen nebeneinander zeigte.

Zusammenfassung: Aus Oxidohexan entstehen bei schonender Oxydation γ -Keto-capronsäure und δ -Keto-capronsäure nebeneinander, wobei die Menge der ersteren überwiegt.

3. Darstellung und Trennung der Dicarbonsäuren.

A) Untersuchung der Oxydfraktion vom Sdp. 104—107°.

4.87 g Oxyd wurden nach den bereits mitgeteilten Arbeitsvorschriften¹⁵ in Dibromid übergeführt. Wir erhielten 10.7 g Dibromid vom Sdp. 9 mm 91—99°. Dieses gab bei Behandlung mit KCN 4.05 g Dinitril Sdp. 10 mm 150—156°. Dieses wurde zur Verseifung in 30 cm³ Äthylalkohol gelöst und mit 70 cm³. 4 n-Kalilauge 8 Stunden lang gekocht. Nun wurden der Alkohol und soviel Wasser abdestilliert, daß eine ca. 50%ige Kalilauge resultierte, mit der das Erhitzen durch weitere 12 Stunden fortgesetzt wurde. Nach Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit 160 cm³ konzentrierter Salzsäure wurde mit Äther erschöpfend extrahiert. Das nach Abdampfen des Äthers verbleibende Öl wurde im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute: 5.08 g.

¹³ Vgl. S. 192 der vorliegenden Arbeit.

¹⁴ Dargestellt nach FITTIG, WOLFF, Liebigs Ann. Chem. 216 (1883) 129. — BENTLEY, PERKIN, J. chem. Soc. London 69 (1896) 1511. — Vgl. auch KÖTZ, BLENDERMAN, MÄHNERT, ROSENBUSCH, Liebigs Ann. Chem. 400 (1913) 84.

¹⁵ A. FRANKE, A. KROUPA, O. SCHMID, Mh. Chem. 66 (1935) 422.

Das Säuregemisch wurde mit 43 g Thionylchlorid¹⁶ gekocht, nach Abdampfen des überschüssigen Thionylchlorids wurde der Rückstand in konzentriertes Ammoniak eingetragen. Außer einigen harzigen Flocken, die abfiltriert wurden, schied sich nichts aus. Durch Einengen der Lösung auf 50 cm³ und weiter auf 20 cm³ erhielten wir 2 Amidfraktionen (Schmp. 170° und 167°, zusammen 1·84 g), die nach nochmaligem Umkristallisieren aus Butylalkohol den Schmp. 178° zeigten. Der Mischschmelzpunkt mit α -Äthyl-adipinsäure-diamid (Schmp. 180°)¹⁷ ergab keine Depression. Aus diesem Amid erhielten wir durch Verseifung eine Säure vom Schmp. 53°. Synthetische α -Äthyl-adipinsäure hat den Schmp. 53·2°. Mischschmelzpunkt mit dieser lag bei 53·1°.

20·5 mg Subst.: 4·72 cm³ 1/20 n-Lauge. — 17·2 mg Subst.: 3·94 cm³ 1/20 n-Lauge

C₆H₁₂(COOH)₂. Ber. Äquiv.-Gew. 87·05.

Gef. „ „ 86·9, 87·3.

Es war somit gelungen, 1·84 g α -Äthyl-adipinsäure-diamid zu isolieren. Unter Berücksichtigung der Löslichkeit in 20 cm³ NH₄Cl-haltiger Mutterlauge (0·25 g) ergibt sich, daß das Amidgemisch 2·09 g α -Äthyl-adipinsäure-diamid enthielt.

Wesentlich schwieriger gestaltete sich die Isolierung des isomeren α -Methylpimelinsäure-diamids. Die oben erwähnten 20 cm³ Mutterlauge wurden zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde zunächst zur Entfernung von Verunreinigungen mit Äther gewaschen und darauf mit Butylalkohol heiß extrahiert, wobei Ammonchlorid ungelöst bleibt. Die butylalkoholische Lösung wurde auf 30 cm³ eingengt. Es schied sich noch Äthyl-adipinsäure-diamid ab (0·1 g), das abfiltriert wurde. Nun wurde auf 10 cm³ eingedampft. Nach längerem Stehen schied sich 1·0 g einer Substanz ab, die den Schmp. 136° zeigte. Die Mutterlauge wurde zunächst mit wenig Äther versetzt, um harzige Nebenprodukte zu entfernen. Nach dem Filtrieren wurde mit Äther, in dem die Amide praktisch unlöslich sind, gefällt. Es wurden so noch 0·5 g Amid vom Schmp. 124–129° gewonnen und mit dem früher erhaltenen Amid vom Schmp. 136° vereinigt. 1·14 g niedrig schmelzendes Amid wurden in 2 cm³ Wasser heiß gelöst und erkalten gelassen. Nach mehrstündigem Stehen schieden sich wenige harzige Flocken aus, von denen abgesaugt wurde. Dabei trat plötzlich Kristallisation ein, deren Endpunkt nicht abgewartet wurde, um ein Mitausfallen von α -Äthyl-adipinsäure-diamid zu vermeiden. Das so erhaltene Amid war in der Tat vollständig rein. Schmp. 148°. Der Schmp. des synthetischen α -Methylpimelinsäurediamids liegt bei 148°¹⁸. Der Mischschmelzpunkt gibt keine Depression. Durch Verseifen dieses Amids erhielten wir eine Säure vom Schmp. 54·8°.

Synthetische α -Methylpimelinsäure¹⁹ zeigt den Schmp. 55°. Der Mischschmelzpunkt (1 : 1) lag bei 54·9°.

26·3 mg Subst.: 6·06 cm³ 1/20 n-Lauge. — 24·3 mg Subst.: 5·59 cm³ 1/20 n-Lauge.

C₆H₁₂(COOH)₂. Ber. Äquiv.-Gew. 87·05.

Gef. „ „ 86·8, 86·9.

¹⁶ H. MEYER, Mh. Chem. 22 (1901) 417.

¹⁷ Vgl. S. 183 der vorliegenden Arbeit.

¹⁸ Vgl. S. 187 der vorliegenden Arbeit.

¹⁹ Vgl. S. 186 der vorliegenden Arbeit.

Zusammenfassung: Wie gezeigt, wurden insgesamt 3.44 g Diamid (69 % der möglichen Menge) isoliert. Davon waren 1.84 g Substanz vom Schmp. etwa 170° und 1.60 g vom Schmp. ca. 136°. Auf Grund der Löslichkeit müssen vom niedrig schmelzenden Anteil 0.21 g zum hochschmelzenden gerechnet werden. Es besteht daher die Oxido-hexanfraktion vom Sdp. 104—107° aus 1, 4-Oxido-hexan und 1, 5-Oxido-hexan, deren Verhältnis 3:2 beträgt. Dieses Ergebnis stimmt mit dem qualitativen Befund der Oxydation der gleichen Oxido-hexanfraktion zu Ketonensäuren vollkommen überein.

B) Untersuchung der Oxydfraktion vom Sdp. 108.6 bis 113°.

4.23 Oxyd wurden wie früher in das Dibromid und Dinitril übergeführt. Es wurden 9.1 g Dibromid vom Sdp. 9 mm 94.5—103° und daraus 2.9 Dinitril vom Sdp. 9 mm 150—164° erhalten. Ein charakteristischer Unterschied war dabei gegenüber dem Verhalten der Oxydfraktion vom Sdp. 104—107° nicht zu bemerken. Die erhaltenen 2.9 g Dinitril wurden in 20 cm³ Äthylalkohol gelöst und mit 50 cm³ 4 n-Kalilauge 6 Stunden lang gekocht. Sodann wurden durch Abdestillieren von 58 cm³ die Konzentration der Lauge auf 50 % gebracht und die Verseifung durch 12stündiges Erhitzen zu Ende geführt.

Nach dem Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser und Ansäuern mit Salzsäure wurde erschöpfend mit Äther extrahiert. Nach dem Abdampfen des Äthers blieb eine zunächst klare Flüssigkeit zurück, die beim Stehen im Vakuum über Ätzkali und Schwefelsäure zu einem Kristallbrei erstarrte. Durch Behandlung mit wenig Äther konnte eine Trennung in zwei Bestandteile erreicht werden: In ein in Äther leicht lösliches viskoses Öl und in eine kristallinische, in Äther schwer lösliche Substanz, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser den Schmp. 140.8—142.2° zeigte. Der Mischschmelzpunkt mit Korksäure²⁰ ergab keine Depression.

0.0543 g Subst.: 12.36 cm³ 1/20 n-Lauge.

C₆H₁₂(COOH)₂. Ber. Äquiv.-Gew. 87.05.

Gef. " " 87.90.

Insgesamt konnten 0.6842 g Korksäure isoliert werden.

Das in Äther leicht lösliche Öl wurde genau derselben Behandlung unterworfen, wie das aus der Oxydfraktion vom Sdp. 104—107° erhaltene Säuregemisch. Auch hier konnte α-Äthyl-adipinsäure-diamid und α-Methyl-pimelinsäure-diamid rein isoliert werden. Unter Berücksichtigung der Löslichkeit ergab sich, daß 1.75 g α-Äthyl-adipinsäure-diamid und 0.77 g α-Methyl-pimelinsäure-diamid vorhanden waren.

Zusammenfassung: Die Oxydfraktion vom Sdp. 108.6 bis 113° besteht aus 3 Oxidohexanen, nämlich aus 1, 4-Oxyd, 1, 5-Oxyd

²⁰ Als Vergleichsmaterial diente Kahlbaumsche Korksäure, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser den Schmp. 140—142° zeigte.

und 1,6-Oxyd. Dem letzteren verdankt die Fraktion ihren höheren Siedepunkt.

Ihre Zusammensetzung ergibt sich auf Grund der aufgefundenen Mengen von Korksäure, α -Methyl-pimelinsäure und α -Äthyl-adipinsäure wie folgt:

1,6-Oxidohexan	ca.	10 %
1,5-	"	25 %
1,4-	"	65 %.

Berücksichtigt man das Mengenverhältnis der Oxydfraktion vom Sdp. 104—107° und der vom Sdp. 108·6—113° und nimmt ferner an, daß die von uns nicht untersuchte geringe Zwischenfraktion vom Sdp. 107—108·6° ähnlich zusammengesetzt ist, wie die Fraktion vom Sdp. 104—107°, so kommt man für das gesamte Oxyd zu der bereits eingangs mitgeteilten Zusammensetzung.

Oxidoheptan.

Mitarbeiter: F. SCHWEITZER.

40 g 1,7-Heptandiol²¹ wurden analog der Darstellung des Oxido-hexan mit 57%iger Schwefelsäure im Wasserdampfstrom behandelt. Sobald kein Oxyd mehr überging, wurde das gesamte Destillat nochmals destilliert, um das Oxyd in den ersten übergehenden Anteilen anzureichern. Nach dem Sättigen der wässerigen Schicht mit Pottasche wurde diese im Scheidetrichter abgetrennt. Das erhaltene Rohoxyd wurde mit CaCl_2 getrocknet und destilliert, wobei der größte Teil von 128—135° überging. Ausbeute 24 g. Zur Entfernung von Verunreinigungen wurde das Rohoxyd mit Na gekocht. Bei der anschließenden Destillation gingen 18 g reines Oxyd von 128—131·5° über.

0·1380 g Subst.: 0·3745 g CO_2 , 0·1541 g H_2O . — 0·1425 Subst.: 0·3860 g CO_2 , 0·1579 g H_2O .

Mol.-Gew. VIKTOR MEYER:

0·0830 g Subst.: 19·7 cm^3 Luft (32°, 744 mm). — 0·1282 g Subst.: 28·4 cm^3 Luft (27°, 744 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 73·61, H 12·36, Mol.-Gew. 114·1.

Gef. „ 74·01, „ 12·49, „ „ 108.

„ „ 73·90, „ 12·40, „ „ 114.

Oxydation des Oxidoheptans.

Zu 2 g Oxyd wurde unter Kühlung und Umschütteln eine Lösung von 5·3 g CrO_3 in 27 g Eisessig + 10 g H_2O zugefügt. Nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur wurde der Überschuß des CrO_3 mit Ferrosulfat entfernt, unangegriffenes Oxyd durch Wasserdampfdestillation abgetrennt und nun wurde das Reaktionsgemisch mit 20 cm^3 Schwefelsäure (1:1) versetzt und mit Äther extrahiert. Es wurden so nach Abdampfen des Äthers und der mitextrahierten

²¹ Dargestellt nach A. MÜLLER und E. RÖLZ, Mh. Chem. 48 (1927) 735.

Essigsäure im Vakuum 0.29 g unreiner Ketonsäure gewonnen. Zur Trennung von Dicarbonsäuren wurde daraus das Semicarbazon hergestellt: Schmp. 139°. Durch Behandlung mit konzentrierter Salzsäure in der Wärme wurde daraus die freie Ketonsäure zurückgewonnen. Sie zeigte nach dem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther den Schmp. 49.8° und erwies sich als identisch mit γ -Keto-önanthsäure, wie durch Vergleich mit synthetischer Säure²² nachzuweisen war. Die Ausbeute war gering.

Darstellung und Trennung der Dicarbonsäuren.

8.95 g Oxidoheptan gaben bei Behandlung mit HBr¹⁵ 19.3 g Dibromid vom Sdp. 11 mm 107—111°. Daraus erhielten wir 6.95 g Dinitril vom Sdp. 10 mm 155 bis 166°. Das durch Verseifung mit KOH erhaltene Dicarbonsäuregemisch wurde durch Destillation bei 0.1 mm Druck von Monocarbonsäuren und harzigen Produkten getrennt. Ausbeute 6.9 g Dicarbonsäuren, die wie früher¹⁶ in Diamide übergeführt wurden. Wir erhielten davon 5.55 g. Durch fraktionierte Kristallisation aus Butylalkohol konnten daraus 1.6 g Diamid vom Schmp. 175° gewonnen werden. Durch nochmaliges Umkristallisieren aus Wasser stieg der Schmp. auf 180.5°. Synthetisches α -Propyl-adipinsäure-diamid²³ zeigt den Schmp. 181.2°. Der Mischschmelzpunkt mit diesem (1:1) lag bei 181°.

4.031 mg Subst.: 0.525 cm³ N₂ (743 mm, 21°). — 2.369 mg Subst.: 0.317 cm³ N₂ (743 mm, 21°).

C₉H₁₈O₂N₂. Ber. N 15.05.

Gef. „ 14.79, 15.19.

Durch Verseifen dieses Diamids wurde eine Amidsäure gewonnen, die sich als identisch erwies mit α -Propyl-adipinsäure-monoamid.

1.12 g Diamid wurden mit alkoholischer Kalilauge (1 g Ätzkali, 3.3 cm³ Wasser und 3.3 cm³ Alkohol) durch 1½ Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Verdampfen des Alkohols im Vakuum schied sich kein unverändertes Diamid aus. Auf Zusatz von 9 cm³ 2 n-Salzsäure kristallisierte das Monoamid in schönen Kristallen aus. Schmp. 144°. Umkristallisieren aus Wasser erhöhte den Schmp. auf 146.2°. Der Mischschmelzpunkt mit synthetischem Monoamid (Schmp. 146.8°) lag bei 146.4°.

Von dem im ganzen erhaltenen 5.55 g Amid entfallen somit 1.6 g auf α -Propyl-adipinsäure-diamid. Der Rest wurde in Form niedrig schmelzender Amidfraktionen erhalten. Durch Umkristallisieren aus Butylalkohol erhielten wir 1.88 g Substanz vom unscharfen Schmp. 149°. Umkristallisieren aus Wasser änderte diesen Schmp. nicht mehr.

2.343 mg Subst.: 0.300 cm³ N₂ (748 mm, 19°). — 2.910 mg Subst.: 0.373 cm³ N₂ (746 mm, 19°).

C₉H₁₈O₂N₂. Ber. N 15.05.

Gef. „ 14.72, 14.73.

Reines synthetisches α -Äthyl-pimelinsäure-diamid²⁴ schmilzt bei 162°. Auch nach partieller Verseifung dieses niedrigschmelzenden Diamids zur Amid-

²² Vgl. S. 192 der vorliegenden Arbeit.

²³ Vgl. S. 184 der vorliegenden Arbeit.

²⁴ Vgl. S. 188 der vorliegenden Arbeit.

säure und schließlich zur Dicarbonsäure gelang es trotz aller darauf verwendeten Mühe nicht, α -Äthyl-pimelinsäure mit Sicherheit nachzuweisen, so daß die Frage nach der Zusammensetzung der restlichen $\frac{2}{3}$ des Oxyds unbeantwortet bleibt. $\frac{1}{3}$ entfällt ja, wie früher gezeigt wurde, auf 1'4 Oxidoheptan.

Oxido-octan²⁵.

Mitarbeiterin: H. KLEIN-LOHR.

Das Ausgangsmaterial für dieses Oxyd 1,8-Octandiol²⁶ wurde nach der für 1,10-Decandiol gegebenen Vorschrift²⁷ dargestellt. Die Ausbeute erreichte 78% der Theorie. Aus dem Glykol wurde durch Behandlung mit 57%iger Schwefelsäure in der üblichen Weise das Oxyd dargestellt. Aus 55'5 g 1,8-Octandiol erhielten wir 28'6 g Oxyd vom Sdp. 155—161°.

Darstellung und Trennung der Dicarbonsäuren.

6'3 g Oxido-octan ergaben 11'6 g Dibromoctan vom Sdp. 9'5 mm 120'5 bis 125°.

0'2244 g Subst.: 0'3119 g AgBr. — 0'2404 g Subst.: 0'3295 g AgBr.

$C_8H_{16}Br_2$. Ber. Br 58'77.

Gef. „ 59'15, 58'32.

9'75 g Dibromid wurden mit KCN in der üblichen Weise¹⁵ zur Reaktion gebracht. Wir erhielten 4'8 g Dinitril vom Sdp. 10 mm 165—185°. Diese gaben bei Verseifung mit Kalilauge 4'64 g Dicarbonsäuren.

4'40 g des Säuregemisches wurden mit der zehnfachen Menge Thionylchlorid bis zum Aufhören der Gasentwicklung gekocht. Nach Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids zuerst bei gewöhnlichem Druck und zuletzt im Vakuum wurde das Säurechlorid in absolutem Äther (300 cm³) gelöst und NH₃-Gas bis zur Sättigung eingeleitet²⁸. Das ausfallende Gemisch von Amiden und NH₄Cl wurde nach längerem Stehen abgesaugt und zunächst in Wasser (100 cm³) in der Hitze gelöst. Beim Abkühlen kristallisierten 2'34 g Substanz vom Schmp. 174° aus. Die wässrige Mutterlauge wurde bis zur Trockene eingedampft und mit heißem Butylalkohol extrahiert, um so den Rest der Amide zu isolieren. Die Gesamtausbeute an Amiden betrug 3'31 g, d. i. 75% d. Th. bezogen auf die Dicarbonsäuren.

Durch Umkristallisieren aus Butylalkohol konnte weitgehende Trennung in die Komponenten erreicht werden. Wir erhielten 2'21 g schwerlösliches Amid, davon den größten Teil vollständig rein vom Schmp. 181°. Die Identität mit α -Butyl-adipinsäure-diamid wurde durch Vergleich mit synthetischem Material²⁹ festgestellt.

4'928 mg Subst.: 0'612 cm³ N₂ (739 mm, 20°). — 4'069 mg Subst.: 0'500 cm³ N₂ (739 mm, 20°).

$C_{10}H_{20}O_2N_2$. Ber. N 13'99.

Gef. „ 14'07, 13'92.

²⁵ A. FRANKE u. F. LIEBEN, Mh. Chem. 35 (1914) 1439.

²⁶ BOUVEAULT, BLANC, C. R. Acad. Sci. Paris 137 (1903) 329; Bull. Soc. chim. France (III) 31 (1904) 1204. — A. FRANKE u. F. LIEBEN, Mh. Chem. 35 (1914) 1439.

²⁷ A. FRANKE, Mh. Chem. 53 u. 54 (1929) 579.

²⁸ Vgl. A. FRANKE, A. KROUPA u. O. SCHMID, Mh. Chem. 66 (1935) 424.

²⁹ Vgl. S. 186 der vorliegenden Arbeit.

Aus den in Butylalkohol leicht löslichen Anteilen wurde α -Propyl-pimelinsäure-diamid rein isoliert. Schmp. 150° . Die Identität wurde auch hier wieder durch Vergleich mit synthetischem α -Propyl-pimelinsäure-diamid³⁰ bewiesen.

4.092 mg Subst.: 0.500 cm³ N₂ (739 mm, 20°). — 5.292 mg Subst.: 0.654 cm³ N₂ (739 mm, 21°).

C₁₀H₂₀O₂N₂. Ber. N 13.99.

Gef. „ 13.84, 13.98.

Zusammenfassung: Aus 4.40 g Säuregemisch erhielten wir 2.21 g α -Butyl-adipinsäure-diamid und 1.11 g niedrigschmelzendes Amid, aus dem reines α -Propyl-pimelinsäure-diamid isoliert werden konnte. Unter Berücksichtigung der bekannten Löslichkeit des Butyl-adipinsäure-diamids (2.65 mg in 1 cm³ Butylalkohol von 0°) und der beim Umkristallisieren verwendeten Volumina ergibt sich, daß 2.40 g Butyladipinsäure-diamid und 0.92 g Propyl-pimelinsäure-diamid vorhanden waren. Daraus folgt die eingangs mitgeteilte Zusammensetzung des Oxidooctans.

Oxidoundecan.

Mitarbeiter: M. JUST.

Die Darstellung des Oxyds erfolgte ausgehend von 1,11-Undecandiol, 1,10-Undecandiol und Undecylenalkohol, Ausgangsmaterial für alle drei Körper war Undecylensäure. Durch Anlagerung von trockenem Bromwasserstoff an Undecylensäure in Petroläther erhielten wir ω -Brom-undecansäure³¹ in einer Ausbeute von 70% d. Th. Schmp. 51° . Die Säure wurde in Methylalkohol gelöst und durch Einleiten von HCl-Gas, in einem zweiten Fall durch Einleiten von trockenem Bromwasserstoff in den Ester übergeführt. Sdp. 11 mm 168–172°, Ausbeute ca. 88% d. Th. Durch vierundzwanzigstündiges Erhitzen des Bromundecansäuremethylesters (70 g) mit Kaliumacetat (45 g) und Eisessig (45 g) auf 190° erhielten wir das Acetylderivat des 11-Oxyundecansäuremethylesters³² in einer Ausbeute von 66% d. Th. Sdp. 11 mm 178–180°. Zur Darstellung des Glykols wurde die Lösung von 42.3 g des Acetylderivats des 11-Oxy-undecansäure-esters in 520 g absolutem Äthylalkohol auf 50 g Na fließen gelassen und bis zur Lösung des Natriums erhitzt. Nun wurde der Alkohol im Wasserdampfstrom

³⁰ Vgl. S. 189 der vorliegenden Arbeit.

³¹ Wir verweisen auf die Arbeit von B. FLASCHENTRÄGER und Mitarbeiter, die bald nach Durchführung unserer Versuche veröffentlicht wurde. Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **192** (1930) 245. — Da volle Übereinstimmung besteht, verzichten wir auf eine ausführliche Beschreibung unserer Versuche.

³² Wir folgten hierbei der Arbeitsvorschrift, die P. CHUIT in Helv. chim. Acta **9** (1926) 1092 für die Darstellung des Acetylderivats des 10-Oxyundecansäuremethylesters gegeben hat.

³³ Vgl. P. CHUIT, F. BOELSING, J. HAUSER, G. MALET, Helv. chim. Acta **9** (1926) 266. — R. ASHTON u. J. C. SMITH, J. chem. Soc. London **1934**, 1310. — R. H. MAUSK, Organic. Syntheses **14**, 21.

abdestilliert und der Kolbenrückstand mit Benzol extrahiert. Aus der Benzollösung gewannen wir 17.3 g 1,11-Undecandiol³³ vom Schmp. 62—62.5°.

Die Darstellung von 10-Brom-undecansäure erfolgte nach den Angaben von FLASCHENTRÄGER durch Anlagerung von HBr-Gas an Undecylensäure, gelöst in Toluol, bei Gegenwart von FeBr₃ als Katalysator³⁴. Aus 92 g Undecylensäure erhielten wir 46.2 g 10-Brom-undecansäure vom Schmp. 34.5—35°. Daraus stellten wir nach den Angaben von CHUIT³² das Acetylderivat des 10-Oxy-undecansäuremethylesters dar (Sdp. 15 mm 176—179°), der analog der Reduktion des Acetylderivats des 11-Oxy-undecansäureesters in 1,10-Undecandiol^{34a} übergeführt wurde. Schmp. 48°. Ausbeute bei der Reduktion 44% d. Th.

Die Darstellung des Undecylenalkohols, Sdp. 15 mm 132—133° erfolgte nach der Methode von BOUVEAULT-BLANC³⁵ aus Undecylensäure-äthylester.

1,10-Undecandiol, 1,11-Undecandiol und Undecylenalkohol³⁶ wurden nun unter den gleichen Versuchsbedingungen bei 132° mit 57% iger Schwefelsäure behandelt, wobei in allen drei Fällen Oxyd erhalten wurde. Die Ausbeute an Oxyd war immer annähernd dieselbe, nämlich 40—45% d. Th. Das Oxyd zeigt unabhängig vom Ausgangsmaterial denselben Sdp. 220—223° und den gleichen Geruch. Daß Körper von derselben Formel C₁₁H₂₂O vorlagen, ergibt sich aus den Analysen.

Oxyd aus 1,11-Undecandiol.

0.2037 g Subst.: 0.2344 g H₂O, 0.5774 g CO₂.

C₁₁H₂₂O. Ber. C 77.55, H 13.05.

Gef. „ 77.30, „ 12.87.

Molekulargewicht nach BLEYER-KOHN³⁷:

0.0250 g Subst.: (Anilindampf, Konstante 1060) Druckerhöhung 152 mm Paraffinöl

C₁₁H₂₂O. Ber. Mol.-Gew. 170.2.

Gef. „ „ 174.

Oxyd aus 1,10-Undecandiol.

0.1924 g Subst.: 0.5458 g CO₂, 0.2168 g H₂O.

Gef. C 77.36, H 12.61.

³⁴ B. FLASCHENTRÄGER u. F. HALLE, Hoppe Seylers Z. physiol. Ch. **159** (1926) 288.

^{34a} P. CHUIT, F. BOELSING, J. HAUSSE, G. MALET, Helv. chim. Acta **9** (1926) 1080 bzw. 1093. — R. ASHTON u. J. C. SMITH, J. chem. Soc. London **1934**, 1310.

³⁵ L. BOUVEAULT u. G. BLANC, Bull. Soc. chim. France (III) **31** (1904) 1210. — N. LOGGINOW, J. Russ. phys. chem. Ges. **45** (1913) 136—145. — A. GRÜN u. Th. WIRTH, Ber. dtsch. chem. Ges. **55** (1922) 2208. — CHUIT, BOELSING, HAUSSE, MALET, Helv. chim. Acta **9** (1926) 1074.

³⁶ Vgl. S. 171 der vorliegenden Arbeit, Fußnote 6.

³⁷ BLEYER u. KOHN, Mh. Chem. **20** (1899) 505 u. 909.

Oxyd aus Undecylenalkohol.

0'1524 g Sbst.: 0'4335 g CO₂, 0'1766 g H₂O. — 0'1282 g Sbst.: 0'3655 g CO₂, 0'1516 g H₂O.

Gef. C 77'58, H 12'96; C 77'76, H 13'23.

Molekulargewicht nach BLEYER-KOHN³⁷.

0'0234 g Substanz gaben in Anilindampf (Konstante 1060) vergast eine Druckerhöhung von 148'5 mm Paraffinöl.

Gef. Mol.-Gew. 167.

Die drei aus verschiedenen Ausgangsmaterialien erhaltenen Oxyde wurden in der gleichen Weise mit CrO₃ oxydiert. Auf je ein Gramm Oxyd wurden 1'18 g CrO₃, gelöst in 10 g Eisessig, zuerst drei Stunden lang bei Zimmertemperatur und dann nach 5 Stunden lang bei 100° einwirken gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde in die 10fache Menge Wasser gegossen und ausgeäthert. Die nach Abdampfen des Äthers als Kristallmasse erhaltene Keton-säure wurde aus viel Wasser umkristallisiert. Alle drei Oxyde lieferten hierbei dieselbe Ketonsäure vom Schmp. 80'5°.

0'0289 g Sbst.: 2'89 cm³ 1/20 n-Lauge. — 0'0866 g Sbst.: 8'60 cm³ 1/20 n-Lauge.

C₁₀H₁₉O. COOH. Ber. 200'16.

Gef. 200'2, 201'4.

Vermutlich liegt ebenso wie bei den Ketonsäuren aus anderen Oxyden die γ-Ketonsäure vor. Jedenfalls ist diese Keton-säure verschieden von der δ-Keto-undecansäure, die wir synthetisiert haben³⁸.

Ganz analog der Oxydation des Oxidoundecan wurde auch eine Oxydation von Oxido-decan (aus 1,10-Decandiol) durchgeführt. Wir erhielten eine Ketonsäure³⁹ vom Schmp. 71°, die sich als identisch erwies mit der von uns dargestellten γ-Ketocaprinsäure⁴⁰.

II. Synthese von Vergleichssubstanzen.

A. α-Alkyl-adipinsäuren.

Mitarbeiter: F. SCHWEITZER, H. KLEIN-LOHR.

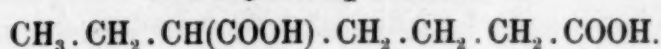
Zur Darstellung dieser Säuren wählten wir eine Synthese, über die wir am Beispiel der α-Hexyl-adipinsäure⁴¹ und α-Octyl-adipinsäure⁴¹ bereits berichtet haben. Da wir uns genau an die in dieser Arbeit gegebenen Arbeitsvorschriften hielten, verzichteten wir auf deren neuerliche Wiedergabe.

³⁸ Vgl. S. 197 der vorliegenden Arbeit.

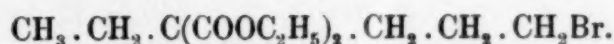
³⁹ Diese Ketonsäure war schon in einer früheren Arbeit beschrieben worden. A. FRANKE, Mh. Chem. 53 u. 54 (1929) 583.

⁴⁰ Vgl. S. 192 der vorliegenden Arbeit.

⁴¹ A. FRANKE, A. KROUPA u. S. HADZIDIMITRIU, Mh. Chem. 62 (1933) 119.

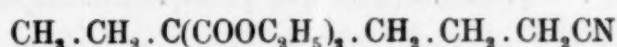
α -Äthyl-adipinsäure⁴².

1. n-Hexan-1-brom-4,4-dicarbonsäure-diäthylester (γ -Brompropyl-äthylmalonester)⁴³



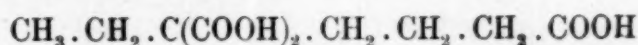
3 g Natrium wurden mit 27 g Äthyl-malonester umgesetzt. Der so erhaltene Natriumäthyl-malonester wurde mit 54 g Trimethylenbromid zur Reaktion gebracht. Ausbeute: 17 g n-Hexan-1-brom-4,4-dicarbonsäureester vom Sdp. 9 mm 152—156°. Durch Umsetzung mit KCN erhielten wir daraus.

2. n-Hexan-1-cyan-4,4-dicarbonsäure-diäthylester.



vom Sdp. 10 mm 171—174° entsprechend einer Ausbeute von 78% d. Th. Zehn-stündige Verseifung mit 12 g KOH (gelöst in 24 cm³ Wasser und 30 cm³ Alkohol), Abdampfen des Alkohols und Extraktion des angesäuerten Reaktionsgemisches mit Äther lieferte in fast quantitativer Ausbeute

3. n-Hexan-1,4,4-tricarbonsäure.



vom Schmp. 150° unter Zersetzung. Decarboxylierung durch Erhitzen auf 180° lieferte schließlich n-Hexan-1,4-dicarbonsäure (α -Äthyl-adipinsäure). Sdp. 1 mm 166—167°; Schmp. 53·2° nach dem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther.

0·1377 g Subst.: 0·2780 g CO₂, 0·1010 g H₂O. — 0·1070 g Subst.: 0·2170 g CO₂, 0·0781 g H₂O. — 1·3516 g Subst.: 15·66 cm³ n-Lauge.

C₆H₁₂(COOH)₂. Ber. C 55·14, H 8·10, Äquiv.-Gew. 87·05.

Gef. „ 55·06, „ 8·21, „ „ 86·3.

„ 55·31, „ 8·17.

Diamid⁴⁴: Schmp. 180°. Es ist leicht löslich in Methylalkohol, praktisch unlöslich in Äther, Aceton und Chloroform. Zum Umkristallisieren eignen sich Wasser und besonders n-Butylalkohol.

4·400 mg Subst.: 0·630 cm³ N₂ (745 mm, 21°). — 1·914 mg Subst.: 0·276 cm³ N₂ (742 mm, 20°).

C₈H₁₆O₂N₂. Ber. N 16·27.

Gef. „ 16·30, 16·40.

Monoamid: 1·1 g Diamid wurden mit einer Lösung von 0·95 g KOH in 3·3 cm³ H₂O + 3·3 cm³ C₂H₅OH eine Stunde lang gekocht. Dann wurde der Alkohol im Vakuum abgedampft. Dabei schied sich noch unverändertes Diamid aus, das nach einigem Stehen abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert, worauf sich die Amidsäure in Kristallen abschied, die nach dem Umlösen aus Äther den Schmp. 135·4° zeigten.

⁴² Auf anderen Wegen wurde die Säure dargestellt von MONTEMARTINI, Gazz. chim. ital. 26 (II) 286. — LEES u. LEAN, J. chem. Soc. London 71 (1897) 1067. — MELLOR, J. chem. Soc. London 79 (1901) 131.

⁴³ A. DOX u. L. YODER, Amer. chem. J. 45 (1923) 1758.

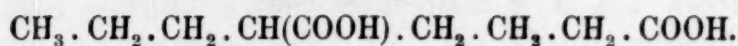
⁴⁴ Darstellung nach S. 175 der vorliegenden Arbeit.

2'931 mg Sbst.: 0'209 cm³ N₂ (744 mm 20°). — 3'415 mg Sbst.: 0'248 cm³ N₂ (744 mm, 20°). — 0'0490 g Sbst.: 5'63 cm³ 1/20 n-Lauge.

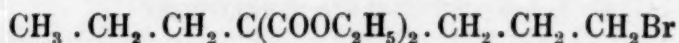
C₈H₁₅O₃N. Ber. N 8'13, Äquiv.-Gew. 173.

Gef. „ 8'14, 8'28, Äquiv.-Gew. 174.

α-Propyl-adipinsäure⁴⁵.

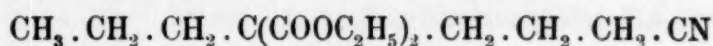


1. n-Heptan-1-brom-4,4-dicarbonsäure-diäthylester (γ-Brompropyl-propyl-malonester).



wurde dargestellt durch Umsetzung des aus 3'42 g Na und 30 g n-Propyl-malonester erhaltenen Na-Malonester mit 60 g Trimethylenbromid. Ausbeute 21'4 g entsprechend 45% d. Th. vom Sdp. 11'5 mm 162—166°. Durch Umsetzung mit KCN erhielten wir daraus in einer Ausbeute von 86% d. Th.

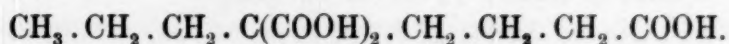
2. n-Heptan-1-Cyan-4,4-dicarbonsäure-diäthylester



vom Sdp. 10'5 mm 179—182°.

15'35 g des Nitrilesters wurden mit 17 g KOH in 34 cm³ H₂O + 42 cm³ C₂H₅OH 10 Stunden lang gekocht. Nach Abdampfen des Alkohols wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach Abdampfen des Äthers erhielten wir 12'7 g.

3. n-Heptan-1,4,4-tricarbonsäure



10'6 mg Sbst.: 2'74 cm³ 1/20 n-Lauge. — 16'0 mg Sbst.: 4'11 cm³ 1/20 n-Lauge.

C₇H₁₃(COOH)₃. Ber. Äquiv.-Gew. 77'3.

Gef. „ „ 77'4, 77'9.

Durch Erhitzen der Tricarbonsäure auf 170° erhielten wir in annähernd quantitativer Ausbeute n-Heptan-1,4-dicarbonsäure (α-Propyl-adipinsäure) vom Sdp. 1 mm 182—183°. Schmp. 56° nach dem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther.

0'1419 g Sbst.: 0'2994 g CO₂, 0'1101 g H₂O. — 0'1316 g Sbst.: 0'2784 g CO₂, 0'1022 g H₂O.

C₉H₁₆O₄. Ber. C 57'41, H 8'57.

Gef. „ 57'54, „ 8'68.

„ 57'69, „ 8'69.

0'0311 g Sbst.: 6'65 cm³ 1/20 n-Lauge. — 0'0315 g Sbst.: 6'69 cm³ 1/20 n-Lauge.

C₇H₁₄(COOH)₂. Ber. Äquiv.-Gew. 94.

Gef. „ „ 93'6, 94'2.

Diamid⁴⁴: Schmp. 181'2°. Das Amid ist schwer löslich in Wasser und Alkohol, praktisch unlöslich in Äther, Aceton und Chloroform. Wird reines Diamid

⁴⁵ Bezüglich einer anderen Darstellungsmethode vgl. MELLOR, J. chem. Soc. London 79 (1901) 131.

in Butylalkohol heiß gelöst und sodann 24 Stunden lang unter häufigem Schütteln stehen gelassen, so bleiben in 100 g Butylalkohol 0.34 g Amid gelöst.

2.974 mg Sbst.: 0.393 cm³ N₂ (743 mm, 21°). — 1.978 mg Sbst.: 0.264 cm³ N₂ (741 mm, 21°).

C₉H₁₈O₂N₂. Ber. N 15.05.

Gef. „ 15.00, 15.12.

Monoamid: Es wurde durch 1½ständiges Verseifen von 2.2 g Diamid mit 2 g KOH (gelöst in 6.6 cm³ H₂O + 6.6 cm³ C₄H₉OH) erhalten. Es fällt durch Ansäuern des von Alkohol im Vakuum befreiten Reaktionsgemisches kristallinisch aus (Schmp. 146°) und kann durch Umlösen aus Äther, worin es sehr schwer löslich ist, ganz rein erhalten werden. Schmp. 146.8°.

4.218 mg Sbst.: 0.282 cm³ N₂ (743 mm, 21°). — 3.202 mg Sbst.: 0.221 cm³ N₂ (735 mm, 20°).

C₉H₁₇O₃N. Ber. N 7.49.

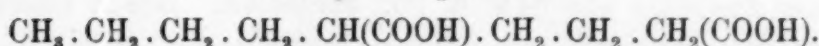
Gef. „ 7.60, 7.78.

0.1501 g Sbst.: 7.99 cm³ 1/10 n-Lauge. — 0.1207 g Sbst.: 6.45 cm³ 1/10 n-Lauge.

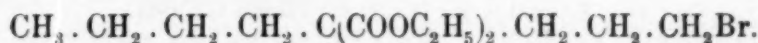
(C₈H₁₆ON)COOH Ber. Äquiv.-Gew. 187.

Gef. „ „ 187.9, 187.1.

α-Butyl-adipinsäure.



1. n-Octan-1-brom-4,4-dicarbonsäure-diäthylester (γ-Brompropyl-butyl-malonester).



Aus 21.6 g Butyl-malonester und 2.4 g Natrium wurde die Na-Verbindung hergestellt und diese mit 40.4 g Trimethylenbromid zur Reaktion gebracht. Wir erhielten so 15.9 g des oben genannten Körpers vom Sdp. 10.5 mm, 171°.

0.2124 g Sbst.: 0.1173 g AgBr. — 0.2368 g Sbst.: 0.1307 g AgBr.

C₁₄H₂₅O₄Br. Ber. Br 23.71.

Gef. „ 23.50, 23.49.

Durch Umsetzung mit KCN erhielten wir daraus den

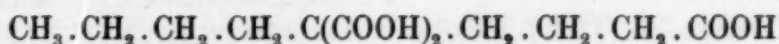
2. n-Octan-1-cyan-4,4-dicarbonsäure-diäthylester



vom Sdp. 1 mm 153—156° in einer Ausbeute von ca. 88% d. Th.

Die Verseifung des Nitrilesters (9.75 g) erfolgte durch 10ständiges Kochen mit einer Lösung von 11 g KOH (in 22 cm³ Wasser + 22 cm³ Alkohol). Nach Abdampfen des Alkohols und Ansäuern mit HCl fiel der größte Teil der Tricarbonsäure aus. Der Rest wurde durch Extraktion mit Äther gewonnen. Die Ausbeute war fast quantitativ.

3. n-Octan-1,4,4-tricarbonsäure



bildet derbe Kristalle vom Schmp. 171° unter Zersetzung. Sie ist in Äther und heißem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser schwer löslich.

0'01545 g Subst.⁴⁶: 3'791 cm³ 1/20 n-Lauge. — 0'03345 g Subst.: 8'089 cm³ 1/20 n-Lauge.

$C_8H_{15}(COOH)_3$. Ber. Äquiv.-Gew. 82'05.

Gef. " " 81'51, 82'71.

Erhitzen der Tricarbonsäure auf 180—190° gab n-Octan-1,4-dicarbonsäure (α -Butyl-adipinsäure) vom Sdp. $\frac{1}{4}$ mm 176°. Schmp. 63° nach dem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther.

0'01745 g Subst.: 3'469 cm³ 1/20 n-Lauge. — 0'3069 g Subst.: 30'26 cm³ 1/10 n-Lauge.

$C_8H_{16}(COOH)_2$. Ber. Äquiv.-Gew. 101'07.

Gef. " " 100'6, 101'4.

Diamid⁴⁴: Schmp. 180'9°. Es ist leicht löslich in heißem Wasser und in heißem Butylalkohol, schwer löslich in den kalten Lösungsmitteln und fast unlöslich in Petroläther.

4'545 mg Subst.: 0'561 cm³ N₂ (732 mm, 20°).

$C_{10}H_{20}O_2N_2$. Ber. N 13'99.

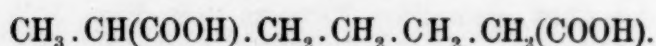
Gef. " 13'85.

Monoamid: Es wurde aus dem Diamid (0'71 g) durch einstündiges Kochen mit einer Lösung von 0'71 KOH (in 2'5 cm³ Wasser + 2'5 cm³ Alkohol gelöst) in einer Ausbeute von 84% d. Th. dargestellt. Durch Umkristallisieren aus Wasser wurde es rein erhalten. Schmp. 142'2°.

B. α -Alkylpimelinsäuren.

Mitarbeiter: M. HACKL, H. KLEIN-LOHR, F. SCHWEITZER.

α -Methyl-pimelinsäure⁴⁷.



Ausgangsmaterial für diese Säure war 1'5-Dibromhexan, welches wir nach den Angaben von BRAUN und SOBECKY⁴⁸ darstellten. Durch 15stündiges Kochen von 11'5 g 1'5-Dibromhexan mit einer Lösung von 20 g KCN in 20 cm³ Wasser + 45 cm³ Alkohol erhielten wir daraus das Dinitril vom Sdp. 11 mm 162—168° als wasserhelles, leicht bewegliches Öl. Das Nitril wurde in der üblichen Weise⁴⁹ alkalisch verseift. Die Säure wurde mit HCl in Freiheit gesetzt und ausgeäthert. Sie zeigte den Sdp. 1 mm 166° und den Schmp. 55° nach dem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther.

⁴⁶ Thymolphthalein als Indikator.

⁴⁷ Nach anderen Methoden wurde die Säure erhalten von N. ZELINSKY, A. GENEROSOW, Ber. dtsch. chem. Ges. **29** (1896) 729. — EINHORN, EHRET, Liebigs Ann. Chem. **295** (1896) 175. — DIECKMANN, Liebigs Ann. Chem. **317** (1901) 108. — K. v. AUWER, TH. BAHR, F. FRESE, Liebigs Ann. Chem. **441** (1925) 67. — MELLOR, J. chem. Soc. London **79** (1901) 131.

⁴⁸ J. v. BRAUN u. SOBECKY, Ber. dtsch. chem. Ges. **44** (1911) 1044.

⁴⁹ Vgl. S. 174 der vorliegenden Arbeit.

0'1047 g Sbst.: 0'2124 g CO₂, 0'0759 g H₂O. — 0'1343 g Sbst.: 0'2724 g CO₂, 0'0987 g H₂O.

C₈H₁₄O₄. Ber. C 55'14, H 8'10.

Gef. „ 55'33, „ 8'11.

„ 55'31, „ 8'22.

18'65 mg Sbst.: 4'31 cm³ 1/20 n-Lauge. — 47'8 mg Sbst.: 10'95 cm³ 1/20 n-Lauge.

C₆H₁₂(COOH)₂. Ber. Äquiv.-Gew. 87'05.

Gef. „ „ 86'6, 87'3.

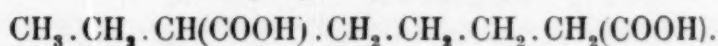
Diamid: Das Diamid wurde durch Eintropfen des Säurechlorids in konzentrierten wässerigen Ammoniak dargestellt. Wegen der großen Löslichkeit des Amids in Wasser fällt es nicht aus und die Trennung vom Ammonchlorid bereitet Schwierigkeiten. Man geht am besten so vor, daß man die ammonchloridhaltige Lösung zur Trockene eindampft, das Amid mit heißem Butylalkohol extrahiert und schließlich aus sehr wenig Wasser umkristallisiert. Wir erhielten so reines α -Methylpimelinsäurediamid vom Schmp. 151°. Es ist im Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther, Aceton und Chloroform praktisch unlöslich.

2'744 mg Sbst.: 0'387 cm³ N₂ (741 mm, 19°). — 3'030 mg Sbst.: 0'423 cm³ N₂ (745 mm, 19°).

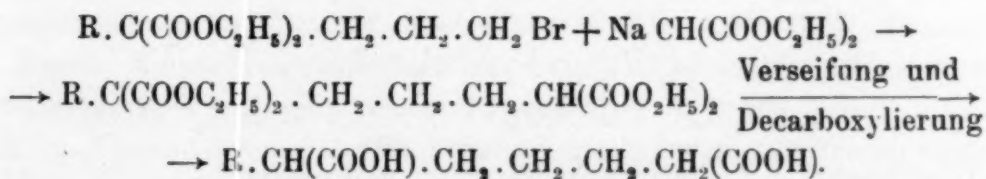
C₈H₁₆O₂N₂. Ber. N 16'27.

Gef. „ 16'08, 16'00.

α -Äthyl-pimelinsäure⁵⁰.



Diese und die folgenden α -Alkyl-pimelinsäuren wurden nach dem gleichen Verfahren dargestellt. Durch Einwirkung von Na-Malonester auf den entsprechenden γ -Brompropyl-alkyl-malonester erhält man einen Tetracarbonsäureester, der zur Tetracarbonsäure verseift wird. Diese spaltet beim Erhitzen 2 CO₂ ab und geht in die gewünschte α -Alkyl-pimelinsäure über.



1. n-Heptan-1,1,5,5-tetracarbonsäureester wurde dargestellt durch Einwirkung von n-Hexan-1-brom-4,4-dicarbonsäureester⁵¹ auf Na-Malonester. Sdp. 13 mm 220–222°, Ausbeute ca. 50% d. Th.⁵² Durch 3stündiges Verseifen von 10 g des Esters mit 15 g KOH (gelöst 70 cm³ Alkohol), Verdünnen mit Wasser, Abdampfen des Alkohols und Extraktion des mit Salzsäure im Überschuß ver-

⁵⁰ Wir haben die Vorschriften zur Darstellung dieser Säure nach CROSSELEY u. PERKIN in mehreren Punkten abgeändert. — Vgl. J. chem. Soc. London 65 (1894) 990. — Eine andere Methode zur Darstellung dieser Säure gibt A. S. CARTER, J. Amer. chem. Soc. 50 (1928) 1967.

⁵¹ Vgl. S. 183 der vorliegenden Arbeit.

⁵² Höhere Ausbeuten erreichten wir bei Anwendung eines doppelten Überschusses an Malonester. Vgl. dazu LEUCHS, Ber. deutsch. chem. Ges. 44 (1911) 1507.

setzten Reaktionsgemisches mit Äther erhielten wir die freie Tetracarbonsäure in fast theoretischer Ausbeute.

0'1638 g Subst.: 23'21 cm³ 1/10 n-Lauge.

C₇H₁₂(COOH)₄. Ber. Äquiv.-Gew. 69'05.

Gef. " " 70'57.

Die Tetracarbonsäure wurde eine Stunde lang (bis zur Beendigung der CO₂-Entwicklung) auf 180° erhitzt. Die so erhaltene α-Äthyl-pimelinsäure wurde zur Reinigung im Vakuum destilliert. Sdp. 9 mm 210–211°, Schmp. 42'3° nach dem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther.

0'2667 g Subst.: 28'17 cm³ 1/10 n-Lauge.

C₇H₁₄(COOH)₂. Ber. Äquiv.-Gew. 94'06.

Gef. " " 94'67.

0'1156 g Subst.: 0'2431 g CO₂, 0'0878 g H₂O. — 0'1054 g Subst.: 0'2211 g CO₂, 0'0799 g H₂O.

C₉H₁₆O₄. Ber. C 57'41, H 8'57.

Gef. " 57'35, " 8'50.

" 57'21, " 8'48.

Diamid⁴⁴: Schmp. 161–162° nach dem Umkristallisieren aus Wasser.

3'598 mg Subst.: 0'463 cm³ N₂ (747 mm, 24°). — 3'420 mg Subst.: 0'444 cm³ N₂ (745 mm, 24°).

C₈H₁₈O₂N₂. Ber. N 15'04.

Gef. " 14'54, 14'63.

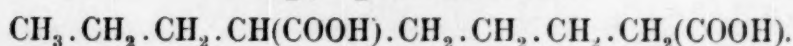
Monoamid: Die Amidsäure wurde dargestellt durch einstündiges Kochen von 0'4 g Amid mit 0'4 g KOH in 2'6 g Alkohol (50% ig). Nach Abdampfen des Alkohols, Abfiltrieren des unverseiften Amids und Ansäuern mit Salzsäure fiel das Monoamid kristallisiert aus. Es zeigte nach Umlösen aus Äther den Schmp. 108–109°. Ausbeute 0'2 g.

0'0242 g Subst.: 2'58 cm³ 1/20 n-Lauge.

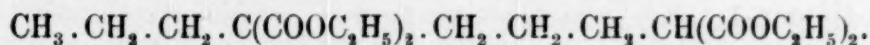
(C₈H₁₆ON)COOH. Ber. Äquiv.-Gew. 187'14.

Gef. " " 187'6.

α-Propyl-pimelinsäure.



1. n-Octan-1, 1, 5, 5-tetracarbonsäure-tetraäthylester



0'56 g Na wurden in 11'5 cm³ absolutem Alkohol gelöst und 7'8 g (2 Mole) Malonester zugefügt. Nach Zugabe von 7'88 g n-Heptan-1-brom-4,4-dicarbonsäureester⁵³ wurde 10 Stunden lang am Wasserbad erhitzt. Wir erhielten so nach der üblichen Aufarbeitung 8 g Tetracarbonsäureester vom Sdp. ³/₄ mm 195'5 bis 197°. Ausbeute 76% d. Th.

Die Verseifung zur freien Säure erfolgte durch 10stündiges Kochen von 6'8 g Ester mit 12 g KOH, gelöst in 48 cm³ Alkohol (50% ig). Die nach Abdampfen des Alkohols durch Ansäuern und Extraktion mit Äther erhaltene Tetracarbonsäure wurde durch Erhitzen auf 170–180° bis zur Beendigung der

⁵³ Vgl. S. 184 der vorliegenden Arbeit.

CO₂-Entwicklung in n-Octan-1,5-dicarbonsäure (α-Propyl-pimelinsäure) übergeführt. Die Säure zeigt den Sdp. 3 mm 212° und den Schmp. 61·5° nach dem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther.

0·01595 g Subst.: 3·130 cm³ 1/20 n-Lauge. — 0·02965 g Subst.: 5·825 cm³ 1/20 n-Lauge.

C₈H₁₆(COOH)₂. Ber. Äquiv.-Gew. 101·07.

Gef. „ „ 101·9, 101·8.

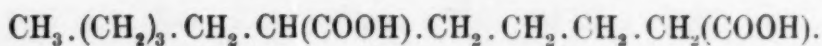
Diamid⁵⁴: Es zeigt den Schmp. 150·2° nach dem Umkristallisieren aus Wasser.

5·386 mg Subst.: 0·639 cm³ N₂ (748 mm, 19°). — 5·800 mg Subst.: 0·707 cm³ N₂ (748 mm, 18°).

C₁₀H₂₀O₂N₂. Ber. N 13·99.

Ge%. „ 13·65, 14·07.

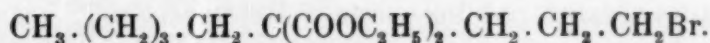
α-Amyl-pimelinsäure.



1. n-Amyl-malonester.

220 g Butylbromid, gelöst in 560 cm³ absolutem Äther, wurden derart auf 38·5 g Mg fließen gelassen, daß die Reaktion in Gang blieb, ohne zu stürmisch zu werden. Nach Beendigung des Zufließens wurde noch eine Stunde lang am Wasserbaderwärmt. Zum abgekühlten Reaktionsgemisch wurden 48 g trockenes Trioxymethylen zugesetzt, 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen und schließlich noch 24 Stunden lang am Wasserbad erhitzt. Nun wurde das Reaktionsgemisch mit Eis und verdünnter Schwefelsäure behandelt. Die ätherische Schicht wurde abgetrennt und die wässrige Schicht noch mehrmals ausgeäthert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit Kaliumcarbonatlösung säurefrei gewaschen und über festem Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand fraktioniert. Wir erhielten so 65 g n-Amylalkohol⁵⁵ vom Sdp. 135—137°. Der Alkohol wurde durch Behandlung mit gasförmigem Bromwasserstoff in das Bromid übergeführt⁵⁵. Sdp. 128—130°, Ausbeute 83 % d. Th. Durch Einwirkung des Bromids auf Na-Malonester erhielten wir den n-Amyl-malonester⁵⁶ vom Sdp. 9 mm 124—125°.

2. n-Nonan-1-brom-4,4-dicarbonsäure-diäthylester (γ-Brompropyl-n-amy-malonester).



Die Darstellung erfolgte analog der Darstellung der anderen γ-Brompropyl-alkylmalonester, durch Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natrium-amy-malonester. n-Nonan-1-brom-4,4-dicarbonsäureester siedet bei 8 mm bei 175—178°.

0·1289 g Subst.: 0·0677 g AgBr.

C₁₅H₂₇O₄Br. Ber. Br 22·76.

Gef. „ 22·35.

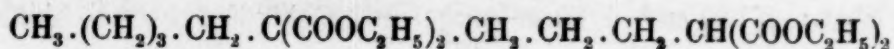
⁵⁴ Darstellung nach Mh. Chem. 66 (1935) 424.

⁵⁵ FOURNIER, Bull. Soc. chim. France (III) 35 (1906) 623.

⁵⁶ A. DOX u. E. JONES, J. Amer. chem. Soc. 50 (1928) 2034.

Durch Einwirkung des n-Nonan-1-brom-4,4-dicarbonsäure-äthylester auf Na-Malonester erhielten wir

3. n-Decan-1,1,5,5-tetracarbonsäure-tetraäthylester



vom Sdp. 8 mm 225—228°.

0'1492 g Subst.: 0'3354 g CO₂, 0'1165 g H₂O.

C₂₂H₃₈O₈. Ber. C 61'35, H 8'90.

Gef. „ 61'31, „ 8'74.

Der Ester wurde alkalisch verseift und die freie Tetracarbonsäure durch einstündiges Erhitzen auf 200° decarboxyliert. Die so erhaltene α-Amyl-pimelinsäure (n-Decan-1,5-dicarbonsäure) zeigte auch nach der Reinigung durch Vakuumdestillation (Sdp. 11 mm 232—234°) keine Tendenz zur Kristallisation.

Diamid⁴⁴: Schmp. 164'2° nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser.

0'1274 g Subst.: 13'45 cm³ N₂ (757 mm, 15°).

C₁₂H₂₄O₂N₂. Ber. N 12'27.

Gef. „ 12'46.

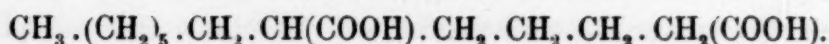
Monoamid. Es wurde durch einstündiges Kochen des Diamids mit alkoholischer Lauge erhalten. Schmp. 109'4°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser.

0'0911 g Subst.: 7'90 cm³ 1/20 n-Lauge. — 0'0838 g Subst.: 7'26 cm³ 1/20 n-Lauge (C₁₁H₂₂ON)COOH. Ber. Äquiv.-Gew. 229'18.

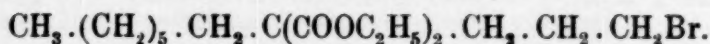
Gef. „ „ 230'84, 230'60.

Da anzunehmen war, daß geringe Verunreinigungen das Kristallisieren der α-Amylpimelinsäure verhinderten, haben wir die Säure durch Verseifen des schmelzpunkt reinen Diamids und Monoamids dargestellt. Aber auch die so dargestellte Säure, von der anzunehmen war, daß sie rein sei, zeigte keine Tendenz zur Kristallisation.

α-Heptyl-pimelinsäure.



1. n-Undecan-1-brom-4,4-dicarbonsäurediäthylester



Der als Ausgangsmaterial benötigte n-Heptylalkohol⁵⁷ wurde aus Önanthol wie folgt dargestellt: 10 g Önanthol wurden in 50 cm³ Alkohol (70% ig) gelöst und portionenweise 5 g Aluminiumamalgam (aus blanken Blechstreifen durch Schütteln mit Kalilauge und Quecksilber hergestellt) zugesetzt. Nach 12stündigem Stehen unter gelindem Erwärmen wurde vom Aluminiumhydroxyd abgesaugt und dieses gut mit Alkohol gewaschen. Nach Abdampfen des Alkohols und Abtrennen des ausgeschiedenen Wassers wurde der rohe Heptylalkohol durch Vakuumdestillation gereinigt. Ausbeute ca. 50% d. Th. vom Sdp. 13 mm 77—78°. Aus dem Alkohol stellten wir durch Einwirkung von trockenem Bromwasserstoff

⁵⁷ BOUIS, CARLET, Liebigs Ann. Chem. 124 (1862) 352. — LEVENE, TAYLOR, J. biol. Chem. 35, 282, ferner Organic. Synthesis 6 (1926) 52.

das Bromid dar. Ausbeute 84% d. Th. vom Sdp. 10 mm 58—60°. Durch Einwirkung des Bromids (63 g) auf Na-Malonester (aus 8.1 g Na + 113 g Malonester) in 80 cm³ Alkohol erhielten wir den n-Heptyl-malonester vom Sdp. 9 mm 146 bis 149° in einer Ausbeute von 82% d. Th. Der Heptyl-malonester wurde mit Natrium und darauf mit Trimethylenbromid zur Reaktion gebracht. Der erhaltene n-Undecan-1-brom-4,4-dicarbonsäureester zeigte den Sdp. 1 mm 161—165°.

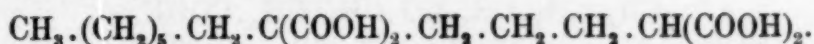
0.1593 g Sbst.: 0.0723 g AgBr.

C₁₇H₃₁O₄Br. Ber. Br 21.08.

Gef. „ 19.32.

Für die Weiterverarbeitung war eine weitere Reinigung nicht notwendig.

2. n-Dodecan-1,1,5,5-Tetracarbonsäure



Der Tetramethylester dieser Säure (Sdp. 1 mm 174—175°) wurde durch Einwirkung von n-Undecan-1-brom-4,4-dicarbonsäureester auf Na-Malonester erhalten. Durch alkalische Verseifung erhielten wir die freie Tetracarbonsäure.

0.1520 g Sbst.: 17.10 cm³ 1/10 n-Lauge.

C₁₂H₂₂(COOH)₄. Ber. Äquiv.-Gew. 86.55.

Gef. „ „ 88.88.

Auf eine weitere Reinigung wurde verzichtet. Durch Erhitzen der Tetracarbonsäure auf 200° bis zur Beendigung der CO₂-Abspaltung erhielten wir n-Dodecan-1,5-dicarbonsäure (α-Heptyl-pimelinsäure) vom Sdp. 1 mm 190 bis 193°. Sie zeigte den Schmp. 60° nach dem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther.

3.386 mg Sbst.: 8.086 mg CO₂, 3.016 mg H₂O. — 3.486 mg Sbst.: 8.345 mg CO₂, 3.176 mg H₂O.

C₁₄H₂₆O₄. Ber. C 65.06, H 10.15.

Gef. „ 65.07, „ 9.97.

„ 65.28, „ 10.19.

2.8237 g Sbst.: 21.73 cm³ 1/1 n-Lauge.

C₁₂H₂₄(COOH)₂. Ber. Äquiv.-Gew. 129.10.

Gef. „ „ 129.94.

Diamid⁴⁴. Schmp. 166.4°.

Monoamid. Es wurde durch partielle Verseifung des Diamids mit alkoholischer Kalilauge erhalten. Schmp. 110°.

0.0501 g Sbst.: 3.89 cm³ 1/20 n-Lauge.

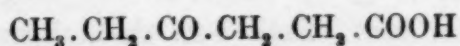
(C₁₃H₂₆ON)COOH. Ber. Äquiv.-Gew. 257.22.

Gef. „ „ 257.58.

C. γ-Ketonsäuren.

Mitarbeiter: F. SCHWEITZER.

γ-Keto-n-capronsäure (β-Propionyl-propionsäure).



stellten wir nach CLUTTERBUCK und RAPER dar⁵⁸. Schmp. 41—42°.

⁵⁸ CLUTTERBUCK u. RAPER, Biochem. J. 19, 385.

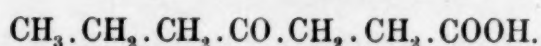
0.3234 g Subst.: 25.08 cm³ 1/10 n-Lauge.

(C₅H₉O)COOH. Ber. Äquiv.-Gew. 130.

Gef. " " 129.

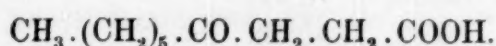
Das Semicarbazon der Säure wurde dargestellt durch Vermischen konzentrierter Lösungen der Säure mit solchen von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in äquivalenten Mengen und kurzes Erhitzen. Schmp. 170° (BERL-BLOCK).

γ-Keto-önanthsäure (β-Butyryl-propionsäure)⁵⁹.



5.2 g Butyryl-essigester wurden in eine Lösung von 0.8 g Natrium in 11 g absolutem Alkohol eingetragen. Zur erkalteten Lösung wurden 5.6 g Bromessigester zugesetzt, worauf sofort heftige Reaktion einsetzte. Nach kaum 10 Minuten reagierte das Reaktionsgemisch neutral. Nach dem Abkühlen wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert und nach dem Abdampfen des Äthers im Vakuum destilliert. Wir erhielten 6 g Butyryl-bernsteinsäure-diäthylester vom Sdp. 8 mm 144 bis 147°, entsprechend einer Ausbeute von 74 % d. Th. Durch 4stündiges Kochen des Esters (6 g) mit Salzsäure (1:2) erhielten wir γ-Keto-önanthsäure in guter Ausbeute. Die Säure wurde nach dem Sättigen des Reaktionsgemisches mit Natriumsulfat mit Äther extrahiert und im Vakuum destilliert. Sdp. 8 mm 143 bis 147°, Schmp. 50° nach dem Umkristallisieren aus Petroläther.

γ-Keto-caprinsäure (β-Önanthoyl-propionsäure).



10 g Önanthoyl-essigester wurden mit 1.2 g Natrium und darauf mit 8.4 g Bromessigester zur Reaktion gebracht. Nach halbstündigem Kochen am Wasserbad wurde das vorher abgekühlte Reaktionsgemisch in Wasser gegossen. Das ausfallende Öl wurde in Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und nach Abdampfen des Äthers im Vakuum destilliert. Ausbeute an Önanthoyl-bernsteinsäureester 70 % d. Th., Sdp. 1/2 mm 130–134°.

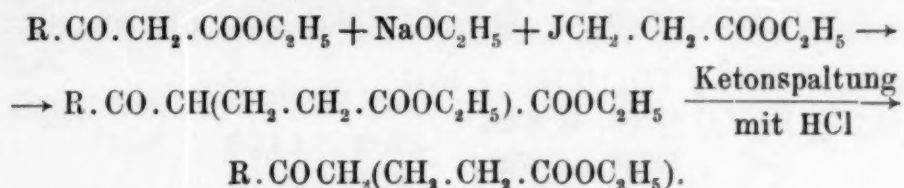
2.4 g des so erhaltenen Önanthoyl-bernsteinsäure-esters wurden mit dem Gemisch von 5 g konzentrierter Salzsäure und 10 g Eisessig zunächst mäßig erwärmt und schließlich eine Stunde lang zum Sieden erhitzt. Dann wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, der Essigester durch Kochen vertrieben und die γ-Keto-caprinsäure aus Wasser umkristallisiert. Auch Petroläther eignet sich gut zum Umkristallisieren der Säure. γ-Keto-caprinsäure kristallisiert in perlmutterglänzenden Blättchen und zeigt den Schmp. 70°.

⁵⁹ BOUEVAULT u. BONGERT, Bull. Soc. chim. France (III) 27 (1902) 1093. — CLUTTERBUCK u. RAPER, Biochem. J. 19, 385. — E. SPÄTH, F. KUFFNER u. L. ENSFELLNER, Ber. dtsch. chem. Ges. 66 (1933) 600. — TSCHITSCHIBABIN, Chim. et Ind. 27, Sond. Nr. 3 bis 563–568.

D. δ -Ketonsäuren.

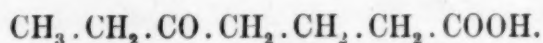
Mitarbeiterin: I. v. REYHER.

Die Synthese der δ -Ketonsäuren erfolgte analog der Darstellung der γ -Acetyl-buttersäure nach FITTIG und WOLFF⁶⁰. Sie wird durch folgende Formelbilder wiedergegeben.

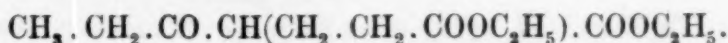


Das Ausgangsmaterial, die entsprechenden Acyl-essigester stellten wir (abgesehen vom Propionyl-essigester) nach der Methode von BOUVEAULT u. BONGERT⁶¹ dar. Wir haben ihre Arbeitsvorschrift nur in dem einen Punkt modifiziert, daß wir auf die Trennung von C- und O-Acylderivat, die bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Natriumacetessigester entstehen, verzichteten. Wir unterwarfen das Gemisch direkt der Einwirkung von NH_3 -Gas und trennten das resultierende Gemisch von Amiden, Acetessigester und gewünschtem Acylessigester.

Die Abtrennung der Amide erfolgte nach den Angaben von BOUVEAULT und BONGERT. Die Trennung von Acetessigester und Acyl-essigester gelingt bei höheren Acylessigestern leicht durch Destillation. Man kann auch von der Tatsache Gebrauch machen, daß Butyryl-essigester und die höheren Acyl-essigester keine Bisulfitverbindungen geben, so daß sich beigemengter Acetessigester glatt durch Ausschütteln mit Natriumbisulfit entfernen läßt.

 δ -Keto-önanthssäure (γ -Propionyl-buttersäure)⁶².

Propionyl-essigester⁶³ wird am besten nach WILLSTÄTTER und CLARKE erhalten. Versuche, das Äthyljodid durch Äthylbromid zu ersetzen, gaben wesentlich schlechtere Ausbeuten. Sdp. des Esters bei 9 mm 72—75°.

 α -Propionyl-glutarsäureester.

⁶⁰ Vgl. S. 174 der vorliegenden Arbeit, Fußnote 14.

⁶¹ BOUVEAULT u. BONGERT, C. R. Acad. Sci. Paris **133** (1901) 821 bzw. Bull. Soc. chim. France (III) **27** (1902) 1044 und 1089.

⁶² Die Säure wurde nach anderen Methoden erhalten von: BLAISE u. MAIRE, C. R. Acad. Sci. Paris **144** (1907) 573 bzw. Bull. Soc. chim. Paris (IV) **3** (1908) 424. — CHAVANNE u. BECKER, Bull. Soc. chim. Belgique **36** (1927) 551. — BRUYLANTS, Bull. Acad. roy. Belg. Classe de Sciences (V) **7**, 252. — CLUTTERBUCK u. RAPER, Biochem. J. **19**, 385. — GRATEAU, C. R. Acad. Sci. Paris **196** (1933) 1620. — DUPONT u. CHAVANNE, Bull. Soc. chim. Belgique **42** (1933) 537.

⁶³ BLAISE, C. R. Acad. Sci. Paris **132** (1901) 978. — WAHL, C. R. Acad. Sci. Paris **152** (1911) 97. — WILLSTÄTTER u. CLARKE, Ber. dtsch. chem. Ges. **47** (1914) 298.

Zu einer abgekühlten Lösung von 0·65 g Na in 9 g absolutem Alkohol wurden 4·1 g Propionyl-essigester zugefügt. Nach kurzem Stehen wurden 6·3 g β -Jod-propionsäureester eingetragen und nach einstündigem Stehen bis zur neutralen Reaktion am Wasserbad gekocht. Nun wurde abgekühlt, in Wasser gegossen und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde zur Entfernung geringer Jodmengen mit SO_2 -haltigem Wasser gewaschen und mit CaCl_2 getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers wurde im Vakuum destilliert. Wir erhielten so den Propionyl-glutarsäureester vom Sdp. 9 mm 150—152° in einer Ausbeute von 70 % d. Th. 0·2026 g Subst.: 0·4347 g CO_2 , 0·1486 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_5$. Ber. C 58·98, H 8·26.

Gef. „ 58·60, „ 8·21.

Die Verseifung des α -Propionyl-glutarsäureesters erfolgte durch 5stündiges Kochen mit verdünnter Salzsäure (1:2). Das Reaktionsgemisch wurde mit Natriumsulfat gesättigt und erschöpfend mit Äther extrahiert. Nach Abdampfen des Äthers wurde die Säure im Vakuum destilliert. Sdp. 9 mm 152—153°, Schmp. 50° nach dem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther.

0·3241 g Subst.: 22·46 cm^3 1/10 n-Lauge.

$(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O})\text{COOH}$. Ber. Äquiv.-Gew. 144.

Gef. „ „ 144·3.

Die δ -Keto-önanthsäure ist in Äther, Alkohol, Wasser und Aceton sehr leicht löslich, in Petroläther fast unlöslich.

Das Silbersalz wird durch Kochen der Säure mit in Wasser aufgeschlemmtem Silberoxyd erhalten. Beim Abkühlen der filtrierten Lösung scheidet es sich in feinen Blättchen aus.

0·1170 g Subst. gaben beim Verglühen: 0·0504 g Ag. — 0·1326 g Subst. gaben beim Verglühen: 0·0571 g Ag.

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Ag}$. Ber. Ag 42·99.

Gef. „ 43·08, 43·06.

Das Semicarbazon der Säure scheidet sich sofort aus, sobald die konzentrierten Lösungen äquivalenter Mengen von Natriumacetat, Semicarbazidchlorhydrat und Ketonsäure vermischt werden. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man das Semicarbazon der Ketonsäure in kleinen Nadeln vom Schmp. 193° unter Zersetzung (BERL-BLOCK).

2·092 mg Subst.: 0·389 cm^3 N_2 (745 mm, 24°). — 2·716 mg Subst.: 0·502 cm^3 N_2 (746 mm, 24°).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. N 20·90.

Gef. „ 20·95, 20·85.

δ -Keto-caprylsäure (γ -Butyryl-buttersäure)⁶⁴.

$\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$.

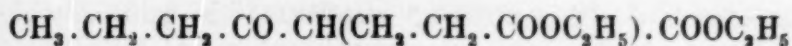
Butyryl-essigester⁶⁵ Sdp. 14 mm 90—93° wurde analog der Darstellung des Propionyl-glutarsäureester mit Natriumäthylat und β -Jodpropionsäureester zur

⁶⁴ WOLFFENSTEIN, Ber. dtsch. chem. Ges. 28 (1895) 1464. — CHAVANNE u. BECKER, Bull. Soc. chim. Belgique 36 (1927) 591—604. — ROBINSON u. SHAH, J. chem. Soc. London 1934, 1494.

⁶⁵ Vgl. S. 193 der vorliegenden Arbeit, Fußnote 61.

Reaktion gebracht. Wir erhielten den

α -Butyryl-glutarsäureester.



vom Sdp. 10·5 mm 161—163° in einer Ausbeute von 70% d. Th.

0·1012 g Sbst.: 0·2230 g CO₂, 0·0784 g H₂O. — 0·0805 g Sbst.: 0·1771 g CO₂, 0·0620 g H₂O.

C₁₃H₂₂O₅. Ber. C 60·42, H 8·59.

Gef. „ 60·10, „ 8·63.

„ 60·00, „ 8·60.

Durch 5stündige Verseifung mit Salzsäure (1:2) erhielten wir in einer Ausbeute von 72% d. Th. die δ -Keto-caprylsäure vom Sdp. 10 mm 156 bis 162°, Schmp. 35° nach dem Umkristallisieren aus Petroläther.

Die Säure bildet große perlmutterglänzende Blättchen. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Äther. Auch in Wasser lösen sich beträchtliche Mengen.

0·2922 g Sbst.: 18·43 cm³ 1/10 n-Lauge. — 0·3261 g Sbst.: 20·59 cm³ 1/10 n-Lauge.

(C₇H₁₃O)COOH. Ber. Äquiv.-Gew. 158·11.

Gef. „ „ 158·5, 158·4.

0·1343 g Sbst.: 0·2982 g CO₂, 0·1072 g H₂O. — 0·1148 g Sbst.: 0·2545 g CO₂, 0·0925 g H₂O.

C₈H₁₄O₃. Ber. C 60·72, H 8·93.

Gef. „ 60·56, „ 8·93.

„ 60·46, „ 9·00.

Das Silbersalz der Säure ist in kaltem Wasser schwer löslich. Es fällt kristallinisch aus, wenn die 1/10 n-Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitratlösung versetzt wird. Durch Umkristallisieren aus Wasser ist es leicht rein zu erhalten.

0·0487 g Sbst.: 0·0199 g Ag. — 0·0586 g Sbst.: 0·0239 g Ag.

C₈H₁₃O₃Ag. Ber. Ag 40·41.

Gef. „ 40·86, 40·79.

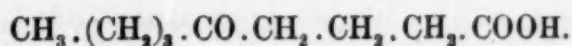
Das Semicarbazon (Darstellung analog der Darstellung des Semicarbazons der Propionylbuttersäure) kristallisiert aus absolutem Alkohol in derben Prismen vom Schmp. 195° unter Zersetzung (BERL-BLOCK).

3·008 mg Sbst.: 0·516 cm³ N₂ (748 mm, 24°). — 2·908 mg Sbst.: 0·500 cm³ N₂ (746 mm, 24°).

C₉H₁₇O₃N₃. Ber. N 19·53.

Gef. „ 19·40, 19·40.

δ -Keto-pelargonsäure (γ -Valeryl-buttersäure)⁶⁶.



⁶⁶ DUPONT u. CHAVANNE, Bull. Soc. chim. Belgique 42 (1933) 537.

Valeryl-essigester⁶⁷ (Sdp. 9 mm 99—102°) wurde in der üblichen Weise mit β -Jod-propionsäureester zur Reaktion gebracht. Der so erhaltene α -Valeryl-glutar-säureester Sdp. $\frac{1}{2}$ mm 115—125° (3 g) wurde mit einem Gemisch von 6 g konzentrierter Salzsäure und 12 g Eisessig zunächst bis zum Aufhören der CO₂-Entwicklung am Wasserbad erwärmt und dann noch $1\frac{1}{2}$ Stunden lang gekocht. Salzsäure und Essigsäure wurden im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wurde bei 0·5 mm Druck destilliert und aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. 43·5°.

Die δ -Keto-pelargonsäure ist in Alkohol und Äther leicht, in Wasser nur wenig löslich.

0·3357 g Sbst.: 19·43 cm³ 1/10 n-Lauge. — 0·1587 g Sbst.: 9·16 cm³ 1/10 n-Lauge.

(C₈H₁₅O)COOH. Ber. Äquiv.-Gew. 172·13.

Gef. „ „ 172·8, 173·3.

2·977 mg Sbst.: 6·805 mg CO₂, 2·593 mg H₂O. — 3·453 mg Sbst.: 7·885 mg CO₂, 3·008 mg H₂O.

C₉H₁₆O₃. Ber. C 62·74, H 9·37.

Gef. „ 62·34, „ 9·75.

„ 62·28, „ 9·75.

Das Silbersalz der Säure wurde durch Fällung der 1/10 n-Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitratlösung erhalten. Das Salz kristallisiert in feinen Blättchen. Vor der Silberbestimmung wurde es ebenso wie die Silbersalze der anderen Ketonsäuren im Vakuum getrocknet.

0·0898 g Sbst.: 0·0348 g Ag. — 0·0819 g Sbst.: 0·0318 g Ag.

C₉H₁₅O₃Ag. Ber. Ag 38·67.

Gef. „ 38·75, 38·83.

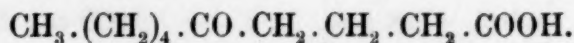
Zur Darstellung des Semicarbazons wurden äquivalente Mengen von Natriumacetat und Semicarbazidchlorhydrat in wenig heißem Wasser gelöst und die äquivalente Säuremenge (gelöst in wenig verdünntem Alkohol) zugesetzt. Das ausfallende Semicarbazon wurde nach 12stündigem Stehen abfiltriert und aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Schmp. 142° (BERL-BLOCK)

1·848 mg Sbst.: 0·301 cm³ N₂ (741 mm, 25°). — 2·274 mg Sbst.: 0·364 cm³ N₂ (749 mm, 23°).

C₁₀H₁₉O₃N₃. Ber. N 18·34.

Gef. „ 18·19, 18·19.

δ -Keto-caprinsäure (γ -Caproyl-buttersäure).



Caproyl-essigester wurde analog den anderen Acyl-essigestern durch Einwirkung von NH₃ auf Caproyl-acetessigester gewonnen. Sdp. 11 mm 116—119°, Schmp. der Kupferverbindung 107°. Bequemer und rascher ist die Darstellung aus käuflichem Heptin-carbonsäure-methylester⁶⁸. Caproyl-essigester ergab bei der Einwirkung von Natriumäthylat und β -Jod-propionsäureester den α -Caproyl-

⁶⁷ WAHL, DOLL, Bull. Soc. chim. France (IV) 13 (1913) 272. — BLAISE, LUTTRINGER, Bull. Soc. chim. France (III) 33 (1905) 1103.

⁶⁸ A. FRANKE, A. KROUPA u. O. SCHMID, Mh. Chem. 66 (1935) 412.

glutarsäureester vom Sdp. $\frac{1}{5}$ mm 140—142° in einer Ausbeute von 65% d. Th. Ketonspaltung führte in fast theoretischer Ausbeute zur γ -Caproyl-buttersäure. Sdp. 2 mm 155—161°, Schmp. 56·5° nach dem Umkristallisieren aus Petroläther und darauf aus Wasser. Die Säure ist in Alkohol und Äther leicht löslich. Die Löslichkeit im kalten Wasser ist gering.

0·2711 g Subst.: 14·64 cm³ 1/10 n-Lauge. — 0·2629 g Subst.: 14·17 cm³ 1/10 n-Lauge.

(C₉H₁₇O)COOH. Ber. Äquiv.-Gew. 186·14.

Gef. „ „ 185·2, 185·5.

0·1036 g Subst.: 0·2450 g CO₂, 0·0896 g H₂O. — 0·0988 g Subst.: 0·2340 g CO₂, 0·0867 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₃. Ber. C 64·47, H 9·75.

Gef. „ 64·50, „ 9·68.

„ 64·59, „ 9·82.

Das Silbersalz wurde durch Fällung der 1/10 n-Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitratlösung hergestellt. Es läßt sich aus Wasser umkristallisieren.

0·0812 g Subst.: 0·0298 g Ag. — 0·0730 g Subst.: 0·0268 g Ag.

C₁₀H₁₇O₃Ag. Ber. Ag 36·82.

Gef. „ 36·70, 36·71.

Das Bariumsalz fiel nach einigem Stehen der mit Bariumchloridlösung versetzten 1/10 n-Lösung des Natriumsalzes aus.

0·0801 g Subst.: 0·0366 g BaSO₄.

(C₁₀H₁₇O₃)₂Ba. Ber. Ba 27·07.

Gef. „ 26·89.

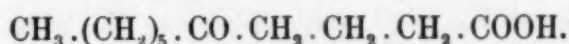
Das Semicarbazon wurde analog dem Semicarbazon der Valeryl-buttersäure dargestellt. Nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol zeigte es den Schmp. 126°. Beim Schmelzen findet keine merkliche Gasentwicklung statt.

3·629 mg Subst.: 0·555 cm³ N₂ (747 mm, 25°). — 2·245 mg Subst.: 0·347 cm³ N₂ (747 mm, 26°).

C₁₁H₂₁O₃N₃. Ber. N 17·28.

Gef. „ 17·22, 17·33.

δ -Keto undecansäure (γ -Önanthoyl-buttersäure)



Ausgangsmaterial war Önanthsäure, die durch sechsstündiges Erhitzen mit PCl₃ (1 Mol auf 2 Mole Säure) in das Chlorid⁶⁹ übergeführt wurde, wobei nach je 2 Stunden von der phosphorigen Säure abgegossen wurde. Das Reaktionsprodukt wurde bei 10 mm Druck ausfraktioniert. Wir erhielten das Säurechlorid vom Sdp. 10 mm 56—57° in einer Ausbeute von 70% d. Th. Auch durch mehrstündiges Erhitzen der Säure mit der siebenfachen Menge Thionylchlorid konnte das Säurechlorid in guter Ausbeute (82% d. Th.) erhalten werden. Die Darstellung des Önanthoyl-essigesters (Sdp. 9 mm 120—124°) und weiterhin des Önanthoyl-glutarsäureesters (Sdp. $\frac{1}{2}$ mm 130—136°) erfolgte analog der Darstellung der anderen Acyl-glutarsäureester. Durch zweistündiges Kochen mit der

⁶⁹ BÉHAL, Bull. Soc. chim. France (III) 6 (1891) 133. — LUMSDEN, J. chem. Soc. London 87 (1905) 93.

doppelten Gewichtsmenge konzentrierter Salzsäure und der vierfachen Gewichtsmenge Eisessig erhielten wir daraus γ -Önanthoyl-buttersäure, die nach dem Abdampfen von Salzsäure und Essigsäure im Vakuum zuerst aus Petroläther und dann aus Wasser umkristallisiert wurde. Die Säure zeigte den Schmp. 60° . Sie ist in Alkohol und Äther leicht löslich. Aus Wasser kristallisiert sie in großen, perlmutterglänzenden Blättchen.

0'3027 g Sbst.: $15\cdot18\text{ cm}^3$ 1/10 n-Lauge. — 0'2912 g Sbst.: $14\cdot57\text{ cm}^3$ 1/10 n-Lauge.
($\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}$)COOH. Ber. Äquiv.-Gew. 200'16.

Gef. „ „ 199'4, 199'8.

0'1070 g Sbst.: 0'2580 g CO_2 und 0'0945 g H_2O . — 0'1015 g Sbst.: 0'2450 g CO_2 , 0'0910 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Ber. C 65'95, H 10'07.

Gef. „ 65'76, „ 9'88.

„ 65'83, „ 10'03.

Das Silbersalz wurde wieder durch Fällen der 1/10 n-Lösung des Natriumsalzes erhalten. Es ist in warmem Wasser schwer löslich, in kaltem praktisch unlöslich.

0'0572 g Sbst. beim Verglühen: 0'0202 g Ag. — 0'0461 g Sbst. beim Verglühen: 0'0162 g Ag.

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{Ag}$. Ber. Ag 35'14.

Gef. „ 35'31, 35'14.

Das Bariumsalz erhält man durch Fällen der 1/10 n-Lösung des Natriumsalzes mit Bariumchloridlösung. Es kristallisiert aus Wasser in glitzernden Blättchen.

0'0842 g Sbst.: 0'0369 g BaSO_4 . — 0'0697 g Sbst.: 0'0305 g BaSO_4 .

($\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_3$) $_2\text{Ba}$. Ber. Ba 25'65.

Gef. „ 25'79, 25'75.

Fast alle Salze der Önanthoyl-buttersäure sind in Wasser schwer löslich.

Das Semicarbazon wurde analog dem Semicarbazon der γ -Valeryl-buttersäure dargestellt. Es zeigte den Schmp. $132\cdot5^\circ$ nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol.

3'320 mg Sbst.: $0\cdot486\text{ cm}^3$ N_2 (747 mm, 24°). — 4'077 mg Sbst.: $0\cdot603\text{ cm}^3$ N_2 (742 mm, 25°).

$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. N 16'34.

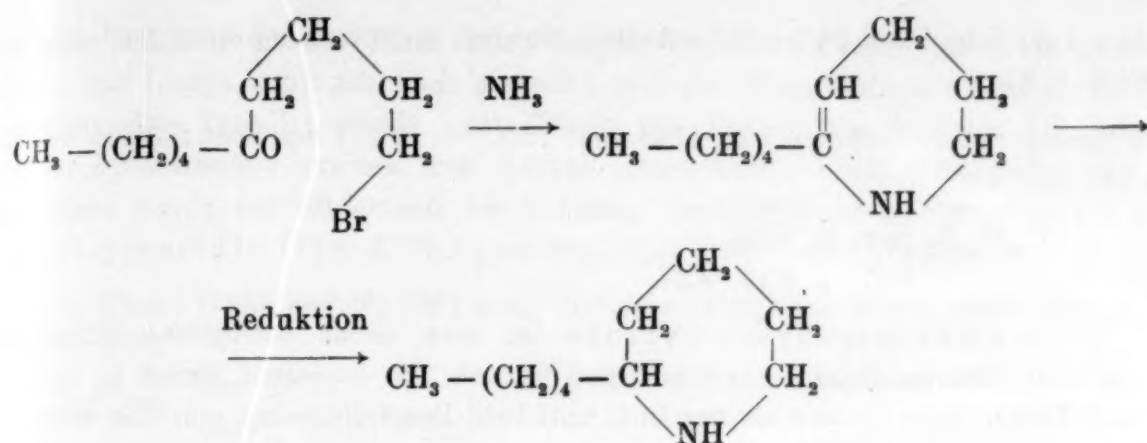
Gef. „ 16'54, 16'54.

E. Synthese des α -Amylpiperidins.

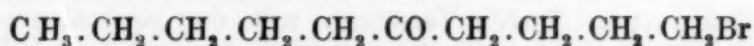
Mitarbeiterin: R. BADER.

Die Synthese⁷⁰ wird durch folgende Formelbilder wiedergegeben:

⁷⁰ Die Synthese ist analog der Darstellung des α -Pipicolins aus γ -Acetobutylbromid. Vgl. LIPP, Liebigs Ann. Chem. 289 (1896) 198.



n-Decan-1-brom-5-on



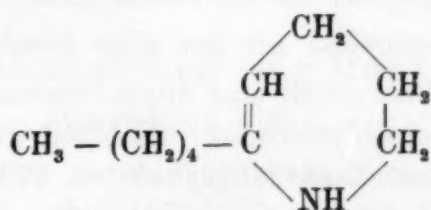
11.3 g Decanol 1-on-5⁷¹ wurden mit dem dreifachen Volumen konzentrierter Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) im Bombenrohr eine halbe Stunde lang auf 70° erwärmt. Der erkaltete Bombeninhalt wurde in das 5—6fache Volumen Eiswasser gegossen und wiederholt ausgeäthert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit Calciumchlorid getrocknet. Das nach Abdampfen des Äthers erhaltene Rohprodukt wurde durch Vakuumdestillation gereinigt. Wir erhielten 12.2 g reines Decan-1-brom-5-on vom Sdp. 10 mm 140—148°. Die Ausbeute entsprach 79 % d. Th.

0.2179 g Subst.: 0.1734 g AgBr.

$C_{10}H_{19}OBr$. Ber. Br 34.00.

Gef. „ 33'87.

α -Amyl-tetrahydro-pyridin



10 g Decanon-5-brom-1 wurden mit 14.5 g absolut alkoholischem Ammoniak (13% ig) versetzt. Nach kurzer Zeit trat Erwärmung und bald darauf reichliche Abscheidung von NH_4Br ein. Nach 48stündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch bis zur deutlich saueren Reaktion mit verdünnter Salzsäure versetzt. Nun wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit einem Überschuß von KOH versetzt und das dabei abgeschiedene braune Öl der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wurde nach Zusatz von Lauge ausgeäthert, die ätherische Lösung wurde mit festem KOH getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers wurde im Vakuum destilliert, wobei 5.5 g α -Amyl-tetrahydro-pyri-

⁷¹ A. FRANKE, A. KROUPA u. O. SCHMID, *Mh. Chem.* **66** (1935) 413.

din vom Sdp. 9 mm 94·5—95° erhalten wurden, entsprechend einer Ausbeute von 84 % d. Th.

3·398 mg Sbst.: 0·269 cm³ N₂ (749 mm, 19°). — 3·177 mg Sbst.: 0·255 cm³ N₂ (749 mm, 18°).

C₁₀H₁₉N. Ber. N 9·14.

Gef. „ 9·12, 9·27.

α-Amyl-tetrahydro-pyridin ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von sehr unangenehmem pyridinartigen Geruch. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Äther. Beim Stehen an der Luft tritt bald Dunkelfärbung ein. Die wässrige Lösung reagiert deutlich alkalisch.

Zur Darstellung von Salzen der Base bereiteten wir uns zunächst eine Lösung des Chlorhydrats, indem wir die freie Base mit 1/1 n-Salzsäure gegen Methylrot neutralisierten. Durch Versetzen mit der äquivalenten Menge einer 2%igen Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure erhielten wir das Chloroplatinat in Form orangegelb gefärbter Nadeln vom Schmp. 165·5—166° nach dem Umkristallisieren aus Alkohol.

12·703 mg Sbst.: 3·406 mg Pt. — 14·361 mg Sbst.: 3·845 mg Pt. — 15·196 mg Sbst.: 4·048 mg Pt.

(C₁₀H₁₉N)₂PtCl₆. Ber. Pt 27·33.

Gef. „ 26·81, 26·78, 26·64.

Die etwas niedrigen Platinwerte sind wahrscheinlich auf Verluste an Pt beim Veraschen zurückzuführen⁷².

Das Pikrat fällt als gelbes, nur schwer erstarrendes Öl aus, wenn die Lösung des Chlorhydrats mit wässriger oder alkoholischer Pikrinsäurelösung gefällt wird. Durch ganz allmählichen Zusatz der Lösung des Chlorhydrats zur wässrigen Pikrinsäurelösung unter gleichzeitigem Impfen erhielten wir das Pikrat in kräftigen gelben Prismen vom Schmp. 67°, unlöslich in Wasser und Äther.

Mit Stannochlorid bildet das Chlorhydrat der Base ein in weißen Nadeln kristallisierendes Doppelsalz, das in Wasser leicht löslich ist. Schmp. 127°.

Mit Mercurichlorid erhielten wir nur ölige Abscheidungen.

Das Pikrolat der Base erhält man durch Versetzen der wässrigen Lösung des Chlorhydrats mit Pikrolonsäurelösung. Es bildet grüne Blättchen, die sich beim Erhitzen dunkel färben. Zersetzungspunkt ca. 170°.

Das Perchlorat (erhalten aus dem Chlorhydrat durch Zusatz einer konzentrierten Lösung von Perchlorsäure) bildet weiße, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 88·5°. Es verpufft beim Erhitzen.

α-Amyl-piperidin⁷³.

Zu 10 g granuliertem Zinn wurde die Lösung von 2 g α-Amyl-tetrahydro-pyridin in 25 cm³ Salzsäure (1:1) zugegeben und am Wasserbad erhitzt. Die anfangs etwas zu langsame Wasserstoffentwicklung wurde durch Zusatz von 20 cm³ konzentrierter Salzsäure beschleunigt. Im Laufe der Reaktion schied sich ein

⁷² Vgl. F. PREGL, Quantitative organische Mikroanalyse, 1. Aufl. (1917) 140.

⁷³ A. FRANKE u. W. PRODINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 64 (1931) 542.

schweres farbloses Öl ab. Nach 16stündigem Erhitzen wurde das Reaktionsgemisch mit Lauge stark alkalisch gemacht und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wurde nach Zusatz von Ätzkali ausgeäthert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit Ätzkali getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand im Vakuum destilliert. Dabei wurden 1.5 g α -Amyl-piperidin (74% d. Th.) vom Sdp. 10 mm 86.5–87° erhalten.

2.997 mg Sbst.: 0.235 cm³ N₂ (741 mm, 16°). — 3.357 mg Sbst.: 0.257 cm³ N₂ (741 mm, 16°).

C₁₀H₂₁N. Ber. N 9.02.

Gef. „ 9.03, 8.82.

Das α -Amyl-piperidin ist ein leicht bewegliches Öl von unangenehmem Geruch; es ist leicht löslich in Alkohol und Äther. Beim Stehen an der Luft färbt es sich allmählich dunkel.

Wir stellten uns auch in diesem Falle eine Lösung des Chlorhydrats der Base her, indem wir sie mit 1/1 n-Salzsäure gegen Methylrot neutralisierten.

Das Chloroplatinat stellten wir daraus durch Zusatz einer 2%igen Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure her. Das Chloroplatinat bildet feine gelbe Nadeln vom Schmp. 117°.

11.022 mg Sbst.: 2.978 mg Pt. — 10.174 mg Sbst.: 2.754 mg Pt.

(C₁₀H₂₁N)₂PtCl₆. Ber. Pt 27.18.

Gef. „ 27.02, 27.07.

Das Pikrat der Base (dargestellt durch Vermischen wässriger Lösungen von Pikrinsäure und Chlorhydrat) bildete ein gelbes Öl, das nicht zur Kristallisation zu bringen war. Ebenso verhielt sich das Quecksilberdoppelsalz.

Die Perchlorsäure und ebenso auch mit Stannochlorid gab die 1/1 n-Lösung des Chlorhydrats keine Fällung.

Dagegen erhielten wir mit Pikrolonsäure eine gelbe Fällung, die in Alkohol und Aceton löslich, in Wasser, Äther und Benzol fast unlöslich war. Schmp. 154°.

F. Wasserabspaltung aus Heptanol-1-on-6.

Mitarbeiterin: R. BADER.

Heptanol-1-on-6 wurde durch Einwirkung von δ -Brom-butyl-benzoat⁷⁴ auf Natriumacetessigester und anschließende Verseifung dargestellt. Wir arbeiteten hierbei nach der für die Darstellung des Nonanol-1-on-8 ausgearbeiteten Vorschrift⁷⁵. Wir erhielten in einer Ausbeute von 45% d. Th. das Heptanol-1-on-6 vom Sdp. 9 mm 119–122° als leichtbewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich ist.

0.2843 g Sbst.: 0.6727 g CO₂, 0.2666 g H₂O. — 0.1228 g Sbst.: 0.2915 g CO₂, 0.1125 g H₂O.

C₇H₁₄O₂. Ber. C 64.56, H 10.84.

Gef. „ 64.53, „ 10.47.

„ 64.74, „ 10.25.

⁷⁴ J. v. BRAUN, Ber. dtsch. chem. Ges. **46** (1913) 1785.

⁷⁵ A. FRANKE, A. KROUPA u. O. SCHMID, Mh. Chem. **66** (1935) 429.

Die Konstitution des Ketols ergibt sich einerseits aus der Synthese, anderseits aus den Ergebnissen der Oxydation des Ketols. Behandlung des Ketols mit CrO_3 gab Keto-önanthsäure (δ -Aceto-valeriansäure⁷⁶) vom Schmp. 36.5° . Das Semicarbazon zeigte den Schmp. 144° .

Wir haben das Heptanol-1-on-6 unter denselben Bedingungen wie das Nonanol-1-on-8 mit Phosphorsäure erhitzt⁷⁷, mit dem Ergebnis, daß auch hier kein ungesättigtes Oxyd, sondern nur hochmolekulare Körper erhalten wurden.

Ein zweiter Versuch wurde in der Weise durchgeführt, daß wir das Ketyl in einem Claisenkolben mit einem Tropfen konzentrierter Salzsäure im Vakuum (8 mm) auf 120° erhitzten.

Dem Luftstrom, der die Kapillare passierte, wurde etwas HCl -Gas beige-mischt, um dauernd eine gewisse Säurekonzentration im erhitzten Kolbeninhalt aufrecht zu erhalten. Wenn sich unter diesen Bedingungen ein Gleichgewicht zwischen Ketyl einerseits, cyclischem Anhydroprodukt und Wasser andererseits einstellt, so sollte es durch dauerndes Abdestillieren der flüchtigen Produkte, die in einer mit Kohlendioxyd-Aceton gekühlten Vorlage zurückgehalten wurden, gestört werden. Nach sechsstündiger Dauer des Versuches hatte sich etwa $\frac{1}{2} \text{ cm}^3$ Flüssigkeit in der Vorlage angesammelt. Sie bestand zum allergrößten Teil aus Wasser, in dem minimale Mengen eines stark nach Oxyd riechenden Öls suspendiert war. An eine Isolierung war bei der geringen Menge nicht zu denken. Das Ketyl im Claisenkolben hatte sich ziemlich dunkel gefärbt. Bei der Destillation im Vakuum (12 mm) gingen etwa zwei Drittel des Kolbeninhalts beim Siedepunkt des Ketols über. Der Rest war auch bei Steigerung der Badtemperatur auf 225° nicht mehr überzutreiben. Es handelte sich offenbar um hochmolekulare Körper, die durch intermolekulare Wasserabspaltung entstanden waren und mengenmäßig dem im Destillat erhaltenen Wasser entsprachen. Im Verhältnis zu dieser Reaktion spielt die intramolekulare Wasserabspaltung eine ganz untergeordnete Rolle.

Die überaus glatt verlaufende Cyclisierung der 1,5-Ketole ist somit schon bei 1,6-Ketolen unter normalen Versuchsbedingungen nicht mehr zu erreichen.

G. Einwirkung von NH_3 auf 1-Brom-heptanon-6.

Mitarbeiterin: R. BADER.

Die Darstellung des 1-Brom-heptan-6-ons erfolgte aus Heptanol-1-on-6 analog der Darstellung von 1-Brom-decan-5-on aus Decanol-1-on-5⁷⁸. Aus 9.1 g Heptanol-1-on-6 erhielten wir mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure bei 70° 6.4 g (47% d. Th.) 1-Bromheptan-6-on vom Sdp. 8 mm $107-108^\circ$.

0.2118 g Subst.: 0.2086 g AgBr .

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{OBr}$. Ber. Br 41.40.

Gef. „ 41.91.

⁷⁶ Vgl. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. **329** (1903) 371.

⁷⁷ A. FRANKE, A. KROUPA u. O. SCHMID, Mh. Chem. **66** (1935) 431.

⁷⁸ Vgl. S. 199 der vorliegenden Arbeit.

Vorversuche ergaben, daß das Bromketon bei Zimmertemperatur mit alkoholischem Ammoniak während einer Woche nicht merklich reagiert. Die Umsetzung wurde daher durch einstündiges Erhitzen mit absolut alkoholischem Ammoniak (13%ig) auf 60–70° herbeigeführt. Der Bombeninhalte (eine braune Flüssigkeit, in der sich Kristalle von NH_4Br befanden) wurde mit Salzsäure angesäuert und der Alkohol im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wurde stark alkalisch gemacht und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Aus dem Destillat wurde mit Ätzkali eine geringe Menge eines Öls abgeschieden, das sich beim Versuch, es im Vakuum zu destillieren, zersetzte. Zur Hauptsache waren bei der Einwirkung von NH_3 auf das Bromketon hochmolekulare Basen gebildet worden, die im Wasserdampfstrom nicht flüchtig waren. Sie bildeten einen braunen Sirup, der nicht zur Kristallisation zu bringen war, kein Brom enthielt und alkalische Reaktion zeigte. Das Molekulargewicht lag bei etwa 450, das Äquivalentgewicht (durch Titration mit 1/10 n-Salzsäure gegen Methylrot als Indikator) ergab etwa 200.

Durch Lösen des Sirups in Salzsäure, portionenweise Zugabe der zur Freimachung der Basen erforderlichen Mengen Lauge und jedesmaliges Ausäthern des in Freiheit gesetzten Anteiles erhielten wir 4 Fraktionen, von denen wir Äquivalentgewicht und Molekulargewicht (durch Gefrierpunktserniedrigung der Benzollösung) bestimmten.

Äquiv.-Gew.:	Fraktion I	121
	" II	193
	" III	180
	" IV	232
Mol.-Gew.:	Fraktion I	377
	" IV	206

Auf eine weitere Untersuchung haben wir verzichtet, da es uns nur auf die Feststellung ankam, daß sich ein den Tetrahydropyridinen entsprechender siebengliedriger Ring bei der Einwirkung von NH_3 auf 1-Bromheptan-6-on nicht gebildet hatte.

Der Aufbau der Platinsole II

Die Platin-Hydroxosole

Von

W. PAULI und A. BACZEWSKI
Korr. Mitgl. d. Akad.
d. Wissenschaften

Aus dem Institut für medizinische Kolloidchemie der Universität Wien

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 10. 7. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 10. 1936)

I.

In einer vorausgegangenen Untersuchung (1) konnten zum ersten Male Platin-Halogenosole, im besonderen Chlorosole, die durch *Elektrodekantierung* konzentriert und hochgereinigt worden waren, mittels chemisch-physikalischer Analyse hinsichtlich ihres Aufbaues und ihrer Eigenschaften gekennzeichnet werden. Die Sole waren durch elektrische Zerstäubung in sehr verdünnter Salzsäure gewonnen worden. Solche Sole bilden infolge der Möglichkeit, freies und komplexes Chlor im Sol sowie im Koagel zu bestimmen, ein günstiges Objekt mit einer höheren Zahl von Bestimmungsstücken als etwa ein reines Hydroxosol des Platins, das bei der Zerstäubung in reinstem Wasser entsteht. Mit den früher gewonnenen Erfahrungen konnte nun zum erstenmal an die Untersuchung hochgereinigter und konzentrierter, azidoider *Platin-Hydroxosole* gegangen werden, welche den Gegenstand dieser Mitteilung bilden.

Die durch Zerstäubung in reinstem Wasser bereiteten Platin-Hydroxosole sind mit dem Ziel einer Konstitutionsermittlung zum erstenmal in einer Reihe von Arbeiten von S. W. PENNYCUICK (Adelaide) (2) untersucht worden. Obwohl diesem Autor nur ungereinigte Sole von 150 bis 200 mg Pt/L zur Verfügung standen, konnten mittelst einer überaus sinnreichen Methodik wichtige Erkenntnisse gewonnen werden. Durch die Feststellung der titrimetrischen Differenzen von Gefrierflüssigkeit und Sol, durch die Einführung der kombinierten, konduktometrischen Titration mit Lauge nach Zugabe von Salzen mit höherwertigen Kationen, durch Prüfung der Wirkung des Salzzusatzes auf die Wanderungsgeschwindigkeit konnte die Reaktion der aufladenden ionogenen Platinsäure von der der sauren Oxyde der Teilchenoberfläche differenziert und die Hydrolyse der zugesetzten Salze als Folge einer Reaktion mit den letzteren bestimmt werden. PENNYCUICK, der sich ganz auf den Boden der PAULISCHEN Theorie elektrokratischer Kolloide stellte, nimmt als aufladenden ionogenen Komplex mit großer Wahr-

scheinlichkeit die Platin-Hexahydroxosäure, also eine Platinverbindung an, wenn er auch die Möglichkeit verschiedener Oxyde, darunter Plautoxyde, an der Teilchenoberfläche für durchaus gegeben hält. Als Gegenionen kommen lediglich H^+ -Ionen in Betracht.

Zur Zeit der Versuche PENNYCUICKS waren gewisse Erfahrungen an hochgereinigten, konzentrierten Solen [Goldsol (3), Eisenoxydsol (4)] nicht bekannt, welche dessen Ergebnisse in mancher Hinsicht ergänzen und zum Teil in anderem Licht erscheinen lassen, womit aber die grundsätzliche Bedeutung seiner allgemeinen Feststellungen und seiner methodischen Fortschritte nicht herabgesetzt werden soll.

Nach neuen Beobachtungen kommt es bei der Gefrierkoagulation beinahe regelmäßig entweder zu einer Spaltung (Hydrolyse beim Eisenoxydsol) der ionogenen Oberflächenkomplexe, oder in anderen Fällen zur Ablösung derselben mit oder ohne Zerfall (letzteres zum Beispiel unter Dismutierung beim Goldsol), so daß die Gefrierflüssigkeit keinesfalls, wie dies von PENNYCUICK angenommen wird, mit der „zwischenmizellaren Flüssigkeit“ identifiziert werden kann. Sie enthält nur notwendigerweise auch alle Bestandteile der letzteren und dieser Anteil wird bei ungereinigten, wenig konzentrierten Solen außerordentlich groß.

Edelmetallsole zeigen nun nach der Zerstäubung zeitliche Änderungen der Leitfähigkeit, die sich zuerst bei dem in Salzsäure bereiteten Goldsol (3) auf die nachhinkende Auffüllung der ionogenen Komplexe aus der Zerstäubungsflüssigkeit zurückführen ließen. Beim Chloro-Platinsol konnte gezeigt werden, daß der Zerstäubung ein Leitfähigkeitsanstieg folgt, der zu beträchtlich über denen der verwendeten Salzsäure gelegenen Werten führt. Hier handelt es sich um die Ergänzung von neutralen Cl^- - und O^- -Verbindungen, wie beispielsweise $PtCl_2$, PtO , $Pt(OH)Cl$, der Teilchenoberfläche zu Platinsäuren, wie $H_2[PtCl_2(OH)_2]$, $H_2[PtCl(OH)_3]$ u. ä., durch Anlagerung von Wasser. An seinen Platin-Hydroxosolen hatte bereits PENNYCUICK beobachtet, daß sie nach der Zerstäubung einen allmählichen α -Anstieg aufweisen, der bereits durch kurzes Kochen zum Maximum gebracht werden kann. Wir bringen unten einige vollkommen bestätigende und ergänzende, genauere Angaben über dieses Verhalten, wenn sich auch die Erklärung PENNYCUICKS, daß es sich dabei um aus dem Innern der Teilchen freigesetzte Säure handle, nicht halten läßt.

Ein strenger, direkter Beweis für den Aufbau unserer Sole läßt sich wohl nur durch Herstellung hochgereinigter und kon-

zentrierter Sole führen, die praktisch lediglich aus den Kolloidionen und den Gegenionen bestehen. Den Weg hiezu wies wieder die *Elektrodekantierung*, für welche die Platin-Hydroxosole ein weit günstigeres Material bilden als die Platin-Halogenosole. Die Platin-Hydroxokomplexe stellen hier nämlich die weit stabilere Form vor, in welche übrigens nach unveröffentlichten Beobachtungen von PAULI und TH. SCHILD die Komplexe am Halogenosol bei fortgesetzter Elektroschichtung oder im Laufe der Zeit übergehen.

II.

Methodik: Zerstäubt wurde in ca. 1 l Leitfähigkeitswasser ($\kappa = 8 \cdot 10^{-7}$ r. O.) unter Rührung und Kühlung in der Quarzgutschale durch 80 Minuten mit 3,5 Ampere und 30 Volt Bogenspannung.¹ Die 1,5 mm dicken Platindrähte waren in einen den Abstand der Drahtenden automatisch regulierenden Apparat eingespannt. Nach der Zerstäubung hatten die Sole einen Platingehalt von 180 bis 200 mg/L. Die Sole zeigten eine schon von S. W. PENNYCUICK beobachtete zeitliche Zunahme der Leitfähigkeit bzw. starken Anstieg derselben beim Erhitzen. *Längeres Sieden der Sole* führt jedoch zu fortschreitender Sedimentation und schließlichem *Ausflocken binnen 24 Stunden* sowohl bei ungereinigten als auch bei hochgereinigten Proben.

Zur Erzielung der Leitfähigkeitskonstanz durch Erwärmen bei Erhaltung der Stabilität wurden die Sole in ein kaltes Wasserbad gestellt, dieses 20 Minuten bis zum Kochen erhitzt und dann auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen.

Zur *Elektrodekantierung* (Edek) dienten Pauli-Apparate mit 750 cm³ Inhalt der Mittelzelle und als Membranen Zellophanfolien, die gegen mechanische Einwirkungen durch mitaufgelegten, weitmaschigen Tüll geschützt wurden. Die Elektrodenspannung betrug 3 bis 4 Volt. Das Sol schichtete binnen 2 Tagen auf den achtfachen Gehalt. Bei der ersten Schichtung setzte eine kleine Menge auf dem Boden der Zelle ab. Das Sol wurde abgezogen, der Bodensatz herausgewaschen, worauf es bei den weiteren Schichtungen nichts mehr absetzte. Die Auffüllung nach Entfernung der Oberschicht erfolgte stets mit Leitfähigkeitswasser. Im allgemeinen konnte mit 4 Elektroschichtungen zu je 48 Stunden das Auslangen gefunden werden, um eine Leitfähigkeit der oberen Schichte von 2 bis $3 \cdot 10^{-6}$ zu erreichen. In dieser letzten Oberschicht sind mittels konduktometrischer Titration H^+ -Ionen nicht zu bestimmen und der Platingehalt ist verschwindend klein. Er liegt an der Grenze der Nachweisbarkeit mit der Ameisensäure-Molybdänblauumethode (1), also bei $0,1 \gamma \text{ Pt-cm}^3$. Die Leitfähigkeit der Oberschicht, die der des destillierten Wassers an der Luft entspricht, läßt sich, wenigstens ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen — auch durch eine weitere, zum Beispiel bis 15-fache Elektrodekantation — nicht unter diesen Wert drücken. Die Reinigung der Sole mittels Edek wird durch vorheriges Kochen und Ablagern derselben sehr begünstigt.

¹ Die früher angegebenen 220 Volt entsprachen der Netzspannung. Im Hauptkreis war noch ein abstufbarer Widerstand eingeschaltet.

In der folgenden Tabelle sind einige Versuchsbeispiele über den Gang der Leitfähigkeit während der Edek zusammengefaßt.

Tabelle 1.

Leitfähigkeiten der Oberschicht bei wiederholter Edek; Spannung: 4 Volt.

Sol	Edek	$\alpha \cdot 10^5$ r. O.	Sol	Edek	$\alpha \cdot 10^5$ r. O.
II		0'67	VIII	2	0'46
	1	0'70		20cm ³ Edek Sol VI zuge- setzt	
	2	0'49		3	0'60
	3	0'53		4	0'47
	4	0'38		5	0'57
III		0'80		6	0'41
	1	0'80		7	0'41
	2	0'58		8	0'47
	3	0'35		9	0'42
IV		0'70		10	0'46
	1	0'60		11	0'40
	2	0'50		12	0'54
	3	0'47		Sol mit Lfw. verd. ($\alpha=0'89$) gekocht ($\alpha=1'04$)	
	4	0'62		13	0'43
	5	0'33		aufgewirbelt	0'74
VI		0'37		14	0'46
	1	0'67		15	0'28
	2	0'58	XII	nach der Zerstäubung ge- kocht, 14 Tage gestanden ($\alpha=1'08 \cdot 10^{-5}$ r. O.)	
	3	0'29			0'40
VIII	—	0'56		1	0'25
	—	0'35			
	1	0'35			

Bemerkenswert erscheint, daß am Anfang durch Anreicherung der anwesenden molekulardispersen Platinsäuren aus der Dispersionsflüssigkeit gelegentlich Anstiege der Leitfähigkeit der Oberschichte auftreten können, bevor sie stetig mit dem fortgesetzten Austausch absinkt.

Ausgefroren wurde in gut ausgedämpften Jena-Eprouvetten in der am Institut erprobten, sich konisch verengenden Form. Die Kältemischung, in die die

Gefäße gestellt wurden, hatte -9°C . Nach einer Viertelstunde ließ sich durch Schütteln die Unterkühlung beseitigen und nach weiteren drei Viertelstunden war das reine Sol restlos und irreversibel koagulierte. Gereinigte Sole koagulierten vollständig nach einmaligem Ausfrieren, ungereinigte nach zweimaligem.

III.

In ausführlichen Versuchen wurden zunächst die *zeitlichen Veränderungen im nichtgereinigten Platinzerstäubungssol* festgestellt. Dazu dienten fortlaufende Bestimmungen von α , ferner des konduktometrisch mit NaOH und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ titrierten H^+ sowie korrespondierende Prüfungen der zugehörigen Gefrierflüssigkeiten und der gewaschenen Koagele.

Wir geben zunächst in den folgenden Tabellen 2 und 3 solche Versuchsreihen an den bei Zimmertemperatur gestandenen Solen α und β wieder. Am 7. Tage wurden Parallelproben der Sole in der angegebenen Weise auf dem Wasserbade erhitzt und die zugehörigen Daten gleichfalls ermittelt. Eine berechnete Leitfähigkeit (α_{ber}) wurde aus der titrimetrischen H^+ -Normalität (mittels: $u+v=350+50$) abgeleitet. Die Titration mit Natronlauge (h) wurde in der üblichen Weise aus dem auf der Abszisse zugleich dem Kurventiefpunkt entsprechenden Schnittpunkt der verlängerten Kurvenschenkel ausgewertet. h_{max} gibt die gesamte verbrauchte Barytlauge an, welche nach Anlegen einer Tangente an den Tiefpunkt der konduktometrischen Titrationskurve durch deren Schnittpunkt mit dem nach rückwärts verlängerten, ansteigenden Kurvenschenkel graphisch ermittelt wurde (Fig. 1).

Tabelle 2.

Zeitliche Veränderungen im undekantierten Sol α ; 180 mg Pt/L.

Tag	$\alpha_{\text{gef}} \cdot 10^5$	$\alpha_{\text{ber}} \cdot 10^5$	$\frac{\alpha_{\text{gef}}}{\alpha_{\text{ber}}}$	$h \cdot 10^5$	$h_{\text{max}} \cdot 10^5$
1	1'25	0'24	5'2	0'6	3'9
2	1'50	1'08	1'4	2'7	6'3
3	1'52	1'12	1'4	2'8	12'2
4	1'58	1'40	1'1	3'5	17'2
5	1'38	1'20	1'1	3'0	15'2
6	1'57	1'20	1'3	3'0	14'6
23	1'97	1'88	1'1	4'7	8'6
gekocht am 7. Tag	2'40	1'44	1'7	3'6	7'8

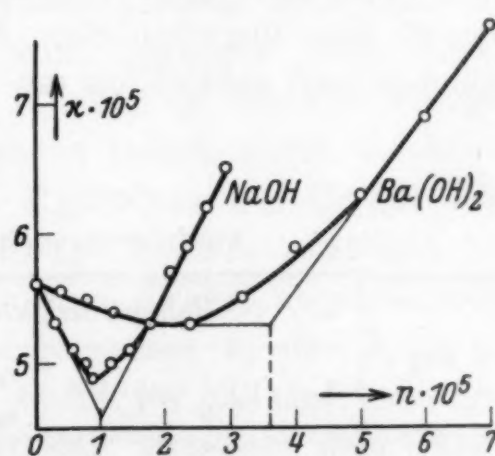
Tabelle 3.

Zeitliche Veränderungen im undekantierten Sol β ; 190 mg Pt/L.

Tag	$\kappa_{\text{gef}} \cdot 10^5$	$\kappa_{\text{ber}} \cdot 10^5$	$\frac{\kappa_{\text{gef}}}{\kappa_{\text{ber}}}$	$h \cdot 10^5$	$h_{\text{max}} \cdot 10^5$
1	0.56	0.32	1.8	0.6	3.8
2	0.56	0.40	1.4	1.0	3.6
3	0.66	0.53	1.3	1.3	2.2
4	0.65	0.47	1.4	1.2	3.2
5	0.69	0.65	1.1	1.6	2.4
6	0.72	0.64	1.1	1.6	3.2
7	0.60	0.47	1.3	1.2	3.6
22	0.82	0.83	1.0	2.1	4.4
gekocht am 7. Tag	1.23	1.12	1.1	2.8	5.6

Von vereinzeltten Schwankungen abgesehen, die zum Teil auf gelegentliche Solabscheidungen zurückgehen können, zeigt die Leitfähigkeit einen zeitlichen Anstieg sowie einen konstant bleibenden Maximalwert beim Kochen des Sols. Neben diesem Verhalten ist jedoch sehr bemerkenswert, daß die aus der H^+ -Titration mit Lauge berechneten κ -Werte (κ_{ber}) zumal am Anfang beträchtlich hinter der gefundenen Leitfähigkeit (κ_{gef}) zurückbleiben. Dies ist der Fall, wiewohl die Titration infolge einer etwaigen Mitbeteiligung der an der Teilchenoberfläche befindlichen Oxyde sowie von inaktivem H^+ eher etwas zu große Werte erwarten ließ. Bei der geringen Löslichkeit der Platinoxide muß für die Erklärung dieses Verhaltens ($\kappa_{\text{gef}} > \kappa_{\text{ber}}$) die Möglichkeit einer Salzbildung neben der vorhandenen Platinsäure in Betracht gezogen werden. Dafür können nur Platin-Platinat wie etwa Plato-Platini-Komplexsalze in Frage kommen, welche einem Gleichgewicht zwischen den bei der Zerstäubung gebildeten molekulardispersen Plato- und Platini-Gruppen entstammen.

Sehr hoch ist der Verbrauch bei konduktometrischer Titration mit Barytlauge (h_{max}), der durch die Reaktion mit Platin-

Fig. 1. Titration von Sol β mit NaOH und $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

oxyden zu Bariumplatinaten bedingt erscheint (siehe folgenden Abschnitt). h_{\max} wird so ein Vielfaches des Verbrauches an Natronlauge (h). Der zeitliche Anstieg von h_{\max} ist bei dem Sol α mit der doppelt so hohen Leitfähigkeit weit stärker ausgeprägt als beim Sol β . Das hängt aber vor allem mit dem Anwachsen des H^+ (h) zusammen, denn die Differenz ($h_{\max} - h$), welche den Gehalt an mit Barytlauge reaktionsfähigen Platinoxiden mißt, hat sich hier nur mäßig mit der Zeit erhöht (von 3.3 auf $3.9 \cdot 10^{-5} n$) und geht selbst durch Kochen nur auf 4.2 . Im Sol β ist diese Differenz sogar gesunken, von 3.2 auf 2.3 (durch Kochen auf 2.8). Während also die Menge der reaktionsfähigen Oxyde mit der Zeit keine erhebliche Änderung erfahren hat, ist die Leitfähigkeit und das titrierbare H^+ des Sols angestiegen, wobei die entstandenen Säuren die Leitfähigkeit praktisch vollkommen decken ($\kappa_{\text{gef}} \sim \kappa_{\text{ber}}$). Zugleich sind die ursprünglich eine zusätzliche Leitfähigkeit bedingenden Elektrolyte (Plato-Platinisalze) verschwunden. Die Vermutung liegt nahe, daß sie bei der Bildung von komplexen Platinsäuren verbraucht wurden. Die Verhältnisse werden bei den konzentrierten, von molekulardispersen Anteilen befreiten Solen viel eindeutiger.

Anschließend sind in Tabelle 4 die Ergebnisse beim *Ausfrieren* des ungereinigten Zerstäubungssols β in zeitlichen Abständen und schließlich am gekochten Sol zusammengefaßt.

Tabelle 4.
Ausfrierversuche am undekantierten Sol.

Tag	Gefrierflüssigkeit				Koagel		Sol	
	$\kappa_{\text{gef}} \cdot 10^5$	$\kappa_{\text{ber}} \cdot 10^5$	$\frac{\kappa_{\text{gef}}}{\kappa_{\text{ber}}}$	$h \cdot 10^5$	$h_1 \cdot 10^5$	$h_2 \cdot 10^5$	$\kappa_{\text{sol}} \cdot 10^5$	$\frac{\kappa_{\text{sol}}}{\kappa_{\text{Gefrierfl.}}}$
1	0.42	0.24	1.8	0.6	1.3	1.3	0.56	1.3
2	0.47	0.28	1.7	0.7	0.9	1.2	0.56	1.2
3	0.62	0.52	1.2	1.3	1.0	1.4	0.66	1.1
4	0.91	0.40	2.3	1.0	1.3	1.4	0.65	0.7
5	0.53	0.40	1.3	1.0	1.1	1.3	0.69	1.3
6	0.83	0.72	1.2	1.8	1.3	1.3	0.72	0.9
22	0.80	0.72	1.1	1.8	0.7	1.3	0.82	1.0
gekocht am 7. Tag	0.90	0.72	1.3	1.8	1.8	2.4	1.23	1.4

Die Versuche lehren, daß die am ungereinigten Sol gefundenen Beziehungen ($\alpha_{\text{gef}} > \alpha_{\text{ber}}$) auch in dessen vom Koagel abgetrennter *Gefrierflüssigkeit* wiederkehren. Die Relation von Platinsäure zu anderen leitenden Bestandteilen in der Gefrierflüssigkeit wird demnach zum nicht geringen Teil von den bereits im Sol vorhandenen molekulardispersen Anteilen bestimmt. Anfänglich sind die α -Werte des Sols merklich größer als die der Gefrierflüssigkeit und nähern sich denselben später. Auch das titrierbare H^+ des *gekochten* Sols (Tabelle 3) steigt zu einem eineinhalbmal so hohen Wert ($2.8 \cdot 10^{-5}$ r. O.) an, als das seiner Gefrierflüssigkeit ($1.8 \cdot 10^{-5}$ r. O.). Wir möchten deshalb in Analogie zu den Erfahrungen an den Platin-Halogenosolen (1) annehmen, daß beim Kochen des ungereinigten Sols auch Gruppen von fest mit der Teilchenoberfläche verbundenen Platinoxiden sich unter Anlagerung von Wasser zu aufladenden Platin-Hydroxosäuren ergänzen können. Diese lösen sich in unserem Falle beim Ausfrieren jedoch nur zum Teil ab, wie der Anstieg des Quotienten $\frac{\alpha_{\text{sol}}}{\alpha_{\text{Gefrierfl.}}}$ von 0.9 auf 1.4 anzeigt.

Versetzt man das von der Gefrierflüssigkeit abgetrennte und mit Leitfähigkeitswasser *gewaschene Koagel* (zum ursprünglichen Solvolumen) mit $1 \cdot 10^{-4} \text{ n}$ Bariumsalz (Nitrat oder Chlorid), so werden, wenn überhaupt, dann zum geringen Teil, durch Reaktion mit Resten von inaktivem H^+ der in das Gel übergegangenen Platinsäure, in der Hauptsache jedoch durch Reaktion mit Platinoxiden im Koagel unter Hydrolyse des Salzes H^+ -Ionen freigesetzt, welche mit Natronlauge konduktometrisch bestimmbar sind. Titriert wurde in der vom Koagel abgetrennten, tyndallfreien Flüssigkeit. In den zwei Kolonnen h_1 und h_2 (s. u.) von Tabelle 4 sind die so gewonnenen Daten für das Gefrierkoagel von Sol β zusammengefaßt. Sie zeigen, daß, entgegen dem Gange von α und h titriert (mit NaOH), das mittels Bariumsalz freigesetzte H^+ des Koagels praktisch konstant bleibt. Dagegen werden durch Kochen des Sols die zu komplexen Säuren reaktionsfähigen oxydischen Gruppen, erkennbar am aus dem Koagel freigesetzten H^+ , stark vermehrt (von $1.3 \cdot 10^{-5}$ auf 1.8 beziehungsweise $2.4 \cdot 10^{-5}$).

Durch Beobachtungen von PAULI und TH. SCHILD (1) an Platin-Halogenosolen ist in hohem Maße wahrscheinlich gemacht worden, daß bei der Zerstäubungselektrolyse vor allem Platoverbindungen auf den Teilchen entstehen, die beim Ausfrieren unter

teilweiser Ablösung und Dismutierung in Platinverbindungen übergehen.

Eine solche Dismutierung könnte durch Kochen begünstigt werden und auch an der Oberfläche der Solteilchen erfolgen. So entstandene Oxyde des vierwertigen Platins würden schon aus elektrostatischen Gründen für die Anlagerung von OH-Gruppen und zur komplexen Säurebildung mit Wasser geeigneter sein als Platooxyde.

Darauf weist auch die Form der Laugentitrationskurve in der Flüssigkeit des mit Bariumsalz versetzten Koagels hin. Es findet sich nämlich ein sicher erkennbarer Knick im aufsteigenden Schenkel dieser Kurve bei Titration der klaren Flüssigkeit mit NaOH (Fig. 2), der in den Versuchen an den konzen-

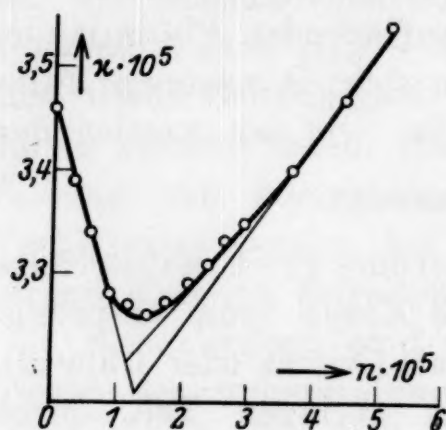


Fig. 2. Titration der Koagelflüssigkeit.

trierten gereinigten Solen (s. u.) noch stärker hervortritt. Er scheint kaum anders verständlich, als daß nicht nur Wasserstoffionen, korrespondierend der hydrolytisch freigesetzten Salpetersäure des Bariumsalzes, sondern auch merkliche Mengen einer zweibasischen Säure mittitriert werden.

In der Tabelle 4 sind unter h_2 die unter Berücksichtigung des Knickes im aufsteigenden Kurvenast abgeleiteten Werte angeführt. Die Unterschiede im Sinne $h_2 > h_1$ treten oft zurück oder sind gering. Beim Gefrierkoagel des lange abgelagerten sowie des gekochten Sols ist die Differenz jedoch sehr beträchtlich.

IV.

Es wurde nun in der angegebenen Weise aus den gleichmäßig durch Zerstäubung in reinstem Wasser bereiteten Solen mittels Edek eine Reihe von *gereinigten*, hochkonzentrierten Platin-Hydroxosolen hergestellt und diese, ebenso wie ihre Gefrierflüssigkeiten und das zugehörige Koagel, der physikalisch-chemischen Analyse unterzogen. Die folgende Tabelle 5 gibt die an den Solen selbst gewonnenen Daten wieder. Die aktiven Gegenionen (h_n) wurden unter der Annäherung: $f_a/f_k \sim 1$ aus der Leitfähigkeit des Sols entnommen. Der atomare Platingehalt, durch h_n dividiert, gibt das Kolloidäquivalent K, die auf eine freie Ladung bezogene Platinmolarität. Die K-Werte bewegen sich zwi-

schen 120 und 400, also in ähnlichem Ausmaße, wie es bei den Platin-Halogenosolen gefunden wurde und auch bei den Goldsolen feststellbar war.

Tabelle 5.

Reinste, konzentrierte Sole.

Sol Nr.	mg/L	K	$\kappa_{\text{gef}} \cdot 10^5$	$\kappa_{\text{ber}} \cdot 10^5$	$\frac{\kappa_{\text{gef}}}{\kappa_{\text{ber}}}$	$h_1 \cdot 10^5$	$h_2 \cdot 10^5$	h_{max}	$\frac{h_{\text{max}} - h_{\infty}}{h_{\infty}}$
III	800	124	1'30	2'00	0'65	5'0	6'0	23'8	6'2
IV	1870	384	1'02	1'00	1'0	2'4	4'5	22'5	8'0
VI	1900	172	2'22	2'65	0'84	6'6	11'4	35'0	5'3
VII	1225	221	1'15	1'08	1'1	2'7	3'4	24'5	7'5
VIII	1600	274	1'20	1'20	1'0	3'0	3'0	22'1	6'4
X	1000	132	1'56	1'84	0'85	4'6	5'8	8'8	0'9

Zum Unterschied von den ungereinigten Zerstäubungssolen (Tabelle 2) ist die gefundene Leitfähigkeit (κ_{gef}) kleiner oder gleich, niemals aber merklich größer als die aus der NaOH-Titration (h) berechnete (κ_{ber}). Bei den reinen Solen findet sich somit kein Anhaltspunkt für das Vorliegen eines Plato-Platinisalzes neben der aufladenden Platinsäure. Dasselbe ist, soweit es nicht eine zeitliche Umwandlung erfuhr, aus dem ursprünglichen Zerstäubungssol bei der Edek entfernt worden. Der aufsteigende Schenkel der Titrationskurve mit NaOH verläuft oft nicht steil, sondern geht mit einem Knick in einen steilen Anstieg über, der der freien Natronlauge entspricht. Die unter Rücksicht auf diesen Knick gewonnenen Zahlen h_2 zeigen vor allem zugleich den inaktiven H^+ an. Sie bleiben gegenüber den anschließenden Werten h_{max} sehr stark zurück.

Unter der Rubrik h_{max} ist das gesamte mittels Barytlauge titrierbare H^+ wiedergegeben. Da das Bariumion zugleich von der fertig vorhandenen und von der durch Reaktion von Platin-oxyden mit OH unter Auffüllung des Komplexes zusätzlich gebildeten Platinsäure inaktiviert wird, erfolgt der volle Anstieg der Leitfähigkeitskurve erst nach Ablauf dieser Vorgänge. Zwischen dem absteigenden Ast der Titrationskurve, der die Neutralisation des aktiven H^+ anzeigt, und dem vollen Anstieg derselben liegt ein ausgedehntes Gebiet sehr schwacher Krümmung oder nahezu horizontalen Verlaufes, entsprechend einerseits dem

Verschwinden von OH zum Aufbau der Platinkomplexionen, andererseits der fast vollständigen Inaktivierung des Bariumions. Die graphische Ermittlung der gesamten verbrauchten Barytlauge erfolgte aus dem Schnittpunkt des nach abwärts verlängerten, aufsteigenden Kurvenschenkels und der Tangente an den Tiefpunkt der Titrationskurve. Diese Verhältnisse sind in der folgenden Barytlaugenkurve (Fig. 3) illustriert, welcher zum Vergleich auch die korrespondierende Titrationskurve mit Natronlauge beigegeben ist.

Bereits an Halogeno-Platinsolen war der große Unterschied zwischen Natron- und Baryt-Titration hervorgehoben und als an-

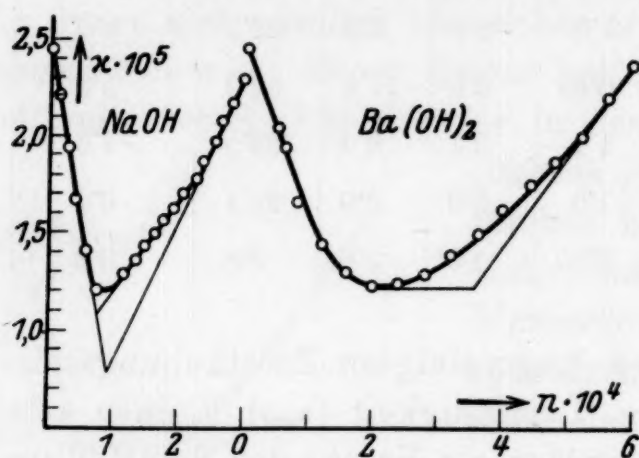


Fig. 3. Titration eines gereinigten Sols mit Natronlauge und Barytlauge.

näherndes Maß der unter Komplexbildung reagierenden Oxyde der Teilchenoberfläche betrachtet worden (1). In anderer Weise hat PENNYCUICK diese Relation aus der Verschiedenheit der Barytlaugentitration der Gefrierflüssigkeit gegenüber dem Sol abgeleitet und in dieser Art die durch die Unreinheit und Verdünnung sei-

ner Sole gegebenen Schwierigkeiten zu überwinden gesucht.

Infolge der großen Ausgiebigkeit dieses Effektes konnte selbst unter diesen Umständen zum erstenmal die Trennung der Reaktion der ionogenen, aufladenden Komplexe von der der Oberflächenoxyde wenigstens qualitativ durchgeführt werden. An unseren gereinigten Solen liegen die Verhältnisse für eine direkte Gegenüberstellung des aufladenden und des neutralen, zu sekundären Reaktionen fähigen Anteils der Gruppen auf der Teilchenoberfläche weit günstiger. Schon der Vergleich der unter h (Titration mit Natronlauge) und h_{\max} verzeichneten Werte (Tabelle 5) zeigt, daß ein Vielfaches an reaktionsfähigen oxydischen Gruppen, verglichen mit den ionogenen neutralisierbaren, vorliegt. Sehr deutlich treten diese Beziehungen am Quotienten des leitfähigkeitsaktiven oder, da $f_a \sim f_\lambda$ gesetzt werden kann, des aktiven und des durch die Barytlaugentitration feststellbaren H^+ , hervor, der $\frac{h_{\max} - h_\kappa}{h_\kappa}$ in der Tabelle angeführt wird. Dazu wäre noch zu bemerken, daß die Abweichungen von h (titriert mit NaOH) und h_κ im allgemeinen nicht bedeutend sind.

V.

Eine größere Versuchsreihe war der *Gefrierkoagulation der gereinigten Sole* gewidmet. Von diesen wurden sowohl die Gefrierflüssigkeit als auch das abgetrennte, gewaschene Koagel hinsichtlich elektrischer Leitfähigkeit und titrimetrisch in der Art wie oben an den ungereinigten Solen untersucht.

Methodisch wäre noch folgendes zu ergänzen: Beim Ausfrieren bildet sich in der konischen Eprouvette ein völlig klares, farbloses Eis, welches in der Mitte einen Zapfen Platin enthält. Es bewährte sich, bei Zimmertemperatur auftauen und 12 Stunden das Koagel völlig absitzen zu lassen. Weder längeres Gefrieren als eine Stunde, noch wiederholtes Ausfrieren änderte die Ergebnisse. Auch mehrwöchiges Stehen der Gefrierflüssigkeit mit oder ohne Koagel oder Kochen mit oder ohne dasselbe gab keine Unterschiede.

Die Gefrierflüssigkeit war immer ganz klar, *ohne Tyndallkegel*. Nach Abpipettieren der Gefrierflüssigkeit wurde das Koagel mit Leitfähigkeitswasser gewaschen und mit $1 \cdot 10^{-4}$ n Bariumnitratlösung zum ursprünglichen Solvolumen versetzt. Mehrmaliges vorheriges Waschen mit Leitfähigkeitswasser änderte nichts an den Ergebnissen. In dieser Koagelflüssigkeit, die völlig *tyndallfrei* war, ließen sich nur Spuren Platin nachweisen, entsprechend 0,2 γ. (Nach 24 Stunden Blaufärbung des Molybdänsäurereagens.) Diese dürften die Unterlagen für die kleinen Mengen saurer Platinverbindungen bilden, die sich in einem Knick des aufsteigenden Kurvenschenkels bei der Laugentitration der abgetrennten Koagelflüssigkeit ausdrücken.

Die folgende Tabelle 6 bringt zunächst die Angaben für die Gefrierflüssigkeiten einer Anzahl von Solen. Zum Vergleich sind die Leitfähigkeiten der korrespondierenden Sole beigelegt und damit in Relation gesetzt. Gewisse Variationen können sich daraus ergeben, daß auch die reinsten Sole beim Stehen Veränderungen erfahren, die sich gelegentlich für die Zeitspanne zwischen direkter Solprüfung und dem Ausfrierversuch bemerkbar

Tabelle 6.
Ausfrierversuche an gereinigten Solen.

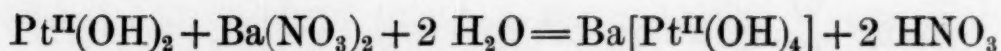
Sol Nr.	Gefrierflüssigkeit				Koagel		Sol	
	$\kappa_{\text{gef}} \cdot 10^5$	$\kappa_{\text{ber}} \cdot 10^5$	$h \cdot 10^5$	$\frac{\kappa_{\text{gef}}}{\kappa_{\text{ber}}}$	$h_1 \cdot 10^5$	$h_2 \cdot 10^5$	$\kappa_{\text{sol}} \cdot 10^5$	$\frac{\kappa_{\text{sol}}}{\kappa_{\text{Gefrierfl.}}}$
III	1'32	1'32	3'3	1'0	3'3	3'8	1'30	1'0
IV	1'02	1'00	2'5	1'0	4'2	4'2	1'02	1'0
VI	1'68	1'68	4'2	1'0	2'1	4'2	2'22	1'3
VII	0'73	0'72	1'8	1'0	3'0	3'3	1'15	1'6
VIII	1'04	0'92	2'3	1'1	2'3	2'9	1'20	1'2
X	0'79	0'48	1'2	1'6	2'9	3'5	1'56	1'9

machen. Auf die zeitliche Änderung der gereinigten Sole wird noch zurückgekommen werden. Die Gefrierflüssigkeiten wurden stets nach Abtrennung vom Koagel untersucht. Die durch die Behandlung der gewaschenen Koagele mit $1 \cdot 10^{-4}$ n Bariumnitrat gewonnene Flüssigkeit wurde gleichfalls abgetrennt untersucht. Auch diese Daten sind in der Tabelle 6 vereinigt.

Wir dürfen nach diesen Ergebnissen zunächst feststellen, daß in der Regel die gesamte Leitfähigkeit der Gefrierflüssigkeit von Säure stammt, die offenbar durch die Gefrierkoagulation abgelöst, ionogenen Komplexen des Sols entspricht. Denn die aus der konduktometrischen Titration mit Natronlauge (h) abgeleitete Leitfähigkeit der Gefrierflüssigkeit (κ_{ber}) ist in der Überzahl der Fälle praktisch identisch mit der beobachteten (κ_{gef}). Von den

angeführten 6 Solen geben 5 den Quotienten $\frac{\kappa_{\text{gef}}}{\kappa_{\text{ber}}} = 1$, zwei zeigen einen höheren Wert desselben, von denen allerdings nur einer die Größe 1.6 erreicht. Auch in 7 anderen Solen, die in dieser Tabelle nicht angeführt sind, geben nur zwei einen von 1 abweichenden, um 20% größeren Quotienten. Danach hat es allerdings den Anschein, daß beim Ausfrieren gelegentlich, wenn auch selten, merkliche Mengen von Oxyden abgelöst werden, wobei es zur Bildung von salzartigen (wohl Plato-Platini-)Verbindungen kommt.

Von besonderem Interesse ist die Möglichkeit, aus dem mit Leitfähigkeitswasser gewaschenen Koagel durch Zusatz von Bariumnitrat Säure zu gewinnen, die in der vom Koagel abgetrennten Flüssigkeit mit Natronlauge konduktometrisch bestimmt wurde. Wie die Kolonne h_1 der Tabelle 5 lehrt, sind es zum Teil beträchtliche Mengen Säure, die aus dem Bariumsalz hydrolytisch freigemacht wurden, indem dasselbe zum Beispiel nach dem Typus:



mit dem Oxyd des Koagels reagiert hat. Schon die erheblichen, so gefundenen Mengen der Säure sprechen für eine weitgehende permutoide Durchreaktion des Gefrierkoagels, wie sie auch von PAULI und TH. SCHILD (l. c.) am Koagel des Halogeno-Platinsols nachgewiesen wurde. Die aus dem gewaschenen Koagel mit Bariumsalz freigesetzte Säure kann gleich oder selbst erheblich größer sein als die in der abgetrennten Gefrierflüssigkeit bestimmbare. Der Verlauf der Titrationskurve läßt ferner über-

raschend oft eine bemerkenswerte Eigentümlichkeit erkennen, indem dieselbe im aufsteigenden Schenkel einen Knick aufweist, der dem Übergang eines sanften Anstieges in einen steileren entspricht. (Die Erscheinung ist hier viel deutlicher als bei den dünneren, ungereinigten Solen.) In Fig. 4 ist ein solches Verhalten einer Koagelflüssigkeit wiedergegeben. Es zeigt an, daß neben dem aktiven H^+ im Überschuß der Natronlauge weiter titrierbarer H^+ zuwächst. Sicher ist, daß es sich bei diesem Zuwachs nicht um hydrolytisch aus dem Bariumnitrat gebildete Salpetersäure handelt.

In der Rubrik h_2 der Tabelle 6 ist die Summe des gesamten, aus dem Knick graphisch abgeleiteten H^+ angeführt. h_1 ent-

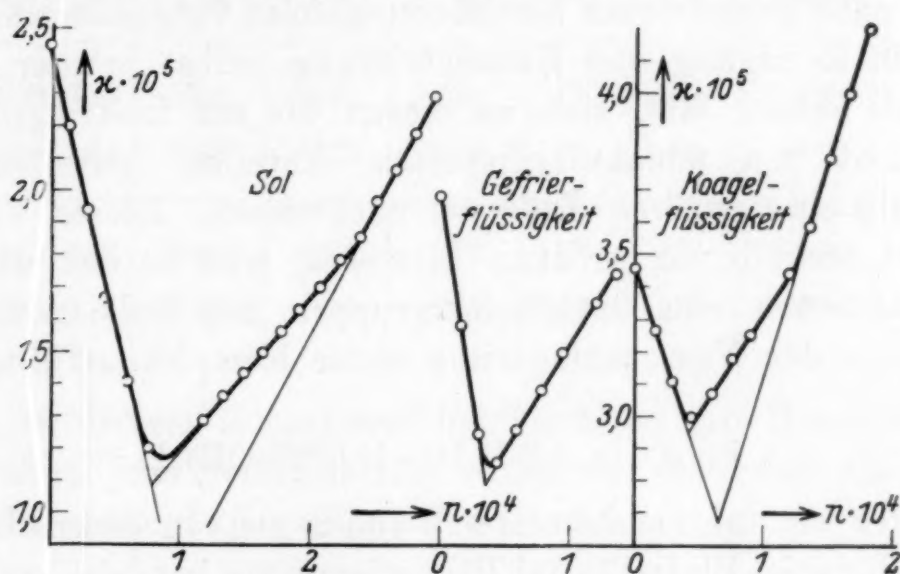


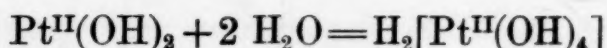
Fig. 4. Titration von Sol, Gefrierflüssigkeit und Koagel (nach Bariumsalzzusatz) mit Natronlauge.

hält die aus dem Tiefpunkt der Kurve gewonnene Titrationsmenge. Die zwei Werte liegen oft nahe oder stimmen ganz überein, aber in der Überzahl ist h_2 etwas größer als h_1 . Immerhin fand sich unter 16 Solen eines, wo h_2 ein Mehrfaches von h_1 war. Ein solches Verhalten wäre zum Beispiel bei Abgabe von Plato-Platinikomplexen aus dem Koagel möglich, die nach Neutralisation des aktiven H^+ unter Bildung von Platinaten mit der überschüssigen Natronlauge reagieren würden. Eine ähnliche Form der Titrationskurve mit NaOH ist auch im Sol selbst häufig zu finden, dagegen haben wir sie in der Gefrierflüssigkeit regelmäßig vermißt. Wir bringen als Beispiel in der vorstehenden Fig. 4 zum Vergleich die Titrationskurven von Sol, Gefrierflüssigkeit und Koagel (nach Bariumsalzzusatz) mit Natronlauge, welche die Knickbildung im aufsteigenden Ast bei Sol und Koagel erkennen lassen.

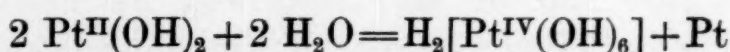
Dazu ist nur zu bemerken, daß der Fall beim Sol nicht ganz so eindeutig liegt wie bei der Koagelflüssigkeit. Denn beim Sol kann auch eine teilweise Reaktion der Lauge mit Oxyden der Teilchenoberfläche nicht ganz ausgeschlossen werden, während es sich beim Koagel um die von diesem abgetrennte, tyndallfreie Lösung handelt. Wir haben deshalb in Tabelle 5 bei den Sol-titrationsen unter h_2 die Werte im Sol unter Berücksichtigung des Knicks der Natronlaugenkurve wohl angeführt, aber für Folgerungen nur die Maximalwerte mit Barytlauge herangezogen.

VI.

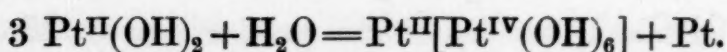
Obwohl die Reinigung an bereits gestandenen, einem Gleichgewicht nahe gekommenen Zerstäubungssolen vorgenommen wurde, wobei die Reinigung und Konzentrierung selbst wieder Zeit in Anspruch nahm, läßt sich an diesen bis zur Leitfähigkeit der Oberschicht von molekulardispersen Anteilen befreiten Solen gleichfalls eine *zeitliche Änderung* nachweisen. Dieses Verhalten erscheint deshalb von größtem Interesse, weil es sich dabei nur um Reaktionen von Oberflächengruppen des Sols mit Wasser (vom Typus der Wasseranlagerung unter Komplexauffüllung, wie etwa:



u. ä.) oder um innermolekulare Wandlungen in diesen Gruppen, wie zum Beispiel Plato-Platini-Dismutierungen handeln kann. Diese lassen sich veranschaulichen etwa durch:



oder:



Ein Hydroxyd $\text{Pt}(\text{OH})_3$, das in den elementaren Verhältnissen mit dem supponierten Plato-Platinat identisch wäre, ist bekannt (5).

Zur Prüfung dieses zeitlichen Verhaltens wurden mehrere reine Sole sowie ihre Gefrierflüssigkeiten und Koagele gleich nach ihrer Herstellung und nach weiterem sechswöchigen Stehen näher untersucht. Die abgelagerten Sole sind gegenüber den sofort untersuchten durch den Index a bei der Solnummer gekennzeichnet (Tabelle 7).

Sämtliche Sole zeigen einen zeitlichen Anstieg der Leitfähigkeit und des mit NaOH titrierbaren H^+ (h). Dabei bleibt im gestandenen Sol die Relation $\frac{x_{\text{gef}}}{x_{\text{ber}}}$ praktisch unverändert,

das heißt: der Leitfähigkeitszuwachs beruht auf einem Zuwachs an komplexer Platinsäure. Ein anderer Ausdruck der zunehmenden freien Ladung ist die zeitliche Abnahme der Kolloidäquivalente K . Bei den Solen IVa und XIa ist gleichzeitig h_{\max} ver-

Tabelle 7.

Veränderungen elektrodekantierter Sole nach sechswöchigem Stehen.

Sol Nr.	mg/L	K	$\kappa_{\text{gef}} \cdot 10^5$	$\frac{\kappa_{\text{gef}}}{\kappa_{\text{ber}}}$	$\kappa_{\text{ber}} \cdot 10^5$	$h \cdot 10^5$	$h_2 \cdot 10^5$	$h_{\max} \cdot 10^5$	$\frac{h_{\max} - h_{\infty}}{h_{\infty}}$
IV	1870	384	1'00	1'0	0'96	2'4	4'5	22'5	8'1
IVa	1870	310	1'23	1'0	1'20	3'0	3'4	19'3	5'2
X	1000	132	1'56	0'85	1'84	4'6	5'8	8'8	1'2
Xa	1000	84	2'45	0'79	3'12	7'8	9'8	35'8	4'8
XI	1300	148	1'80	0'94	1'92	4'8	8'9	32'9	6'3
XIa	1300	119	2'25	0'91	2'48	6'2	8'3	28'8	4'1

kleinert. In diesem Höchstwert bei Titration mit Barytlauge ist, wie erwähnt, jene Neutralisation enthalten, die durch Anlagerung an Oberflächenoxyde im Sinne etwa von:



erfolgt. Die Verringerung von h_{\max} würde zugleich besagen, daß die unter Komplexauffüllung zu Platoonen oder Platiniaten reaktionsfähigen Oxyde eine zeitliche Abnahme erfahren haben.

Als Maß für die Menge dieser Oxyde ist das Verhältnis $\frac{h_{\max} - h_{\infty}}{h_{\infty}}$ in der letzten Kolonne angeführt, also die Zahl der auf einen leitfähigkeitsaktiven, ionogenen Komplex entfallenden, zum Platin-komplexsalz mittels Barytlauge ergänzbaren Oxyde. Auch an diesen Werten zeigt sich deutlich die Verkleinerung beim Stehen der Sole. Danach darf man für die gestandenen Sole als Regel annehmen, daß hier der zeitliche Zuwachs der Leitfähigkeit und der proportionale des titrierbaren H^+ auf dem Weg einer Neubildung von ionogenen Komplexen auf Kosten der vorhandenen Platinoxide an der Teilchenoberfläche erfolgt. Nur beim Sol Xa liegen die Verhältnisse insofern anders, als hier gleichzeitig mit einem starken, zeitlichen Wachstum der Leitfähigkeit und von

h auch eine bedeutende Vermehrung der reaktionsfähigen Oxyde, erkennbar an h_{\max} und der Relation $\frac{h_{\max}-h_x}{h_x}$ einhergeht. Das ursprüngliche Sol X fällt wohl durch einen abnormal niedrigen Wert von h_{\max} auf, doch möchten wir die hier gefundene zeitliche Vermehrung der reaktionsfähigen Oxydgruppen, welche zum Beispiel durch eine Umwandlung in Platinikomplexe denkbar wäre, schon deshalb für real halten, weil auch einige anschließende Beobachtungen an gekochten Solen in diesem Sinn sprechen.

In der folgenden Tabelle 8 ist eine Versuchsreihe an nach der Edek durch sechs Wochen abgelagerten sowie dann *gekochten* Solen wiedergegeben.

Tabelle 8.
Kochversuche an abgelagerten Solen.

Sol Nr.	mg/L	K	$\alpha_{\text{gef}} \cdot 10^5$	$\alpha_{\text{ber}} \cdot 10^5$	$\frac{\alpha_{\text{gef}}}{\alpha_{\text{ber}}}$	$h \cdot 10^5$	$h_2 \cdot 10^5$	$h_{\max} \cdot 10^5$	$\frac{h_{\max}-h_x}{h_x}$
X a	1000	84	2'45	3'12	0'79	7'8	9'8	35'8	4'8
gekocht	1000	80	2'56	3'20	0'80	8'0	12'4	30'8	3'8
XI a	1300	119	2'25	2'48	0'91	6'2	8'3	28'8	6'3
gekocht	1300	108	2'47	2'60	0'95	6'5	12'8	34'0	7'1
XII a	1700	206	1'67	1'88	0'89	4'7	5'6	23'2	4'5
gekocht	1700	190	1'84	2'12	0'87	5'3	3'6	28'0	5'1

Die Zahlen lassen erkennen, daß bei diesen abgelagerten Solen durch das Kochen nur mehr eine *sehr kleine Zunahme* von α und h , also *der ionogenen Komplexe*, und eine entsprechend geringe Abnahme des Kolloidäquivalents erfolgt. Hingegen zeigten zwei Sole an ihren gestiegenen Titrationswerten mit Barytlauge (h_{\max}), daß hier zugleich eine merkliche *Vermehrung der reaktionsfähigen Oberflächenoxyde* stattgefunden hat. Von den zwei dafür in Betracht kommenden Möglichkeiten: einer Vergrößerung der Teilchenoberfläche oder einer direkten Veränderung in den Oberflächengruppen, scheint uns die letztere plausibler. Denn eine etwaige Aufspaltung von Sekundärteilchen durch das Kochen wäre einerseits mit der verschwindend kleinen Ladungserhöhung nicht in Einklang zu bringen. Andererseits könnte sie die reaktions-

zugänglichen Gruppen bei der Barytlaugentitration kaum vermehren, da selbst das Koagel praktisch vollständig durchreagiert, was umsomehr von den Sekundärteilchen erwartet werden kann.

Einen besonderen Fall stellt Sol Xa dar, bei dem der geringen Vermehrung von α und h durch das Kochen eine merkliche Abnahme der mit Barytlauge titrierbaren H^+ -Ionen, also eine Verminderung an reagierenden oxydischen Gruppen der Teilchenoberfläche entspricht. Hier ließe sich die Abnahme dieser Gruppen nur zu einem sehr kleinen Teil aus ihrem Verbrauch zur Bildung ionogener Komplexe erklären.

Es ist in diesem Zusammenhang bemerkenswert, daß dieses Sol unter den untersuchten als einziges eine sehr starke Zunahme der reaktionsfähigen, oxydischen Gruppen (Tabelle 7, letzte Kolonne) bei mehrwöchigem Stehen aufwies. Für das Verständnis solcher scheinbarer Anomalien scheint uns der folgende Umstand von Wichtigkeit. Die Vorgänge beim Kochen sind durchaus nicht nur einsinnige Reaktionen. Wohl zeigen sämtliche Sole bei der von uns gewählten Erhitzungsmethode eine Zunahme der freien Aufladung und somit der Stabilisierung durch die erwähnten Umbildungs- und Wasseranlagerungsreaktionen, allein sobald das Kochen längere Zeit fortgesetzt wird, flocken sämtliche Sole, wie schon bemerkt, quantitativ aus. Mit den die Solstabilität erhöhenden konkurrieren also gegensinnig wirkende Reaktionen. Wahrscheinlich handelt es sich bei den letzteren in Analogie zu den nicht nur an unedlen Metalloxydsolen, sondern auch an Goldsolen gemachten Erfahrungen um die Überführung von Hydroxokomplexen bzw. Hydroxyden in energieärmere Oxydhydrate oder Anhydroformen, welche zur Bildung ionogener, aufladender Komplexe nicht mehr fähig sind.

Sehr deutlich ist eine Knickbildung im aufsteigenden Kurvenast der NaOH-Titrationskurve, in welchem ein inaktiver H^+ -Anteil der ionogenen Komplexe (h_2) zum Ausdruck kommen dürfte, wie er bei der aufladenden, zweibasischen Platinsäure jedenfalls zu erwarten ist.

Auch von der Untersuchung der *Gefrierflüssigkeit und des Koagels* waren gewisse Aufschlüsse über die zeitlichen Veränderungen im Aufbau der reinsten Platin-Hydroxosole zu erwarten. Die folgende Tabelle 9 gibt zwei Versuchsreihen der ausgefrorenen X, Xa und zwei weitere an den gestandenen Solen XIa und XIIa wieder.

Wir sehen beim Solpaar X, Xa, daß mit der Zunahme von h und α im Sol auch eine Steigerung dieser Werte in der abge-

trennten Gefrierflüssigkeit verbunden ist. Der Zuwachs an h und κ der Gefrierflüssigkeit erfolgt auf mehr als das Doppelte, während die zeitliche Zunahme derselben Werte im Sol selbst nur das 1'6fache betrug.

Tabelle 9.
Ausfrierversuche an abgelagerten Solen.

Sol Nr.	Gefrierflüssigkeit				Koagel		Sol	
	$\kappa_{\text{gef}} \cdot 10^5$	$\kappa_{\text{ber}} \cdot 10^5$	$h \cdot 10^5$	$\frac{\kappa_{\text{gef}}}{\kappa_{\text{ber}}}$	$h_1 \cdot 10^5$	$h_2 \cdot 10^5$	$\kappa_{\text{sol}} \cdot 10^5$	$\frac{\kappa_{\text{sol}}}{\kappa_{\text{Gefrierfl.}}}$
X	0'79	0'48	1'2	1'7	2'9	3'5	1'56	1'9
Xa	1'88	1'56	3'9	1'2	2'7	3'6	2'45	1'3
XIa	1'80	1'80	4'5	1'0	2'1	2'7	2'25	1'3
XIIa	1'20	1'20	3'0	1'0	2'4	3'6	1'67	1'4

Die beim Stehen des Sols zugewachsenen komplexen Platinsäuren waren somit durch Ausfrieren leichter abzulösen als die des ursprünglichen Sols. Dementsprechend war mit dem Stehen eine starke Annäherung der in der Gefrierflüssigkeit gefundenen an die berechnete Leitfähigkeit erfolgt. Von Interesse erscheint, daß die Leitfähigkeit in der Gefrierflüssigkeit des Sols X anfangs auch offenbar durch Plato-Platinisalze bedingt war, worauf der hohe Wert des Quotienten $\kappa_{\text{gef}}/\kappa_{\text{ber}}=1'7$ hinweist. Dies war in der Gefrierflüssigkeit des gestandenen Sols Xa nur in geringem Maße der Fall. An den abgelagerten Solen XIa und XIIa fand sich in Übereinstimmung damit eine praktische Gleichheit von κ_{gef} und κ_{ber} der Gefrierflüssigkeiten, das heißt, die Leitfähigkeit war lediglich von komplexen Platinsäuren bestimmt. Eine Ablösung von Plato-Platinisalzen hatte hier beim Ausfrieren nicht stattgefunden. Die aus dem Koagel mittels Bariumsalz freigesetzten H^+ -Mengen haben sich durch das Stehen kaum geändert.

VII.

Wir haben gelegentlich die Beobachtung gemacht, daß Zusatz eines vollkommen gereinigten Sols (VI) in kleiner Menge (20 cm^3 zu 100 cm^3) zu einem zweiten nach zwei Edek, erkennbar an der Leitfähigkeit der oberen Schichte, schon der Reinheit

recht nahen Sol (VIII) (vgl. Tabelle 1) einen Anstieg in der Leitfähigkeit der oberen Schicht bewirkt, der während der Edek immer wieder eintritt. Es bedurfte nun 15 Edek, um zu einem konstanten niedrigen Wert von α der Oberschicht α zu kommen. Hier hatte anscheinend die Herstellung eines *Mischsols* eine langdauernde Störung des Gleichgewichts der Gruppen an der Teilchenoberfläche bewirkt und es lag nahe, dieser Erscheinung durch Prüfung des Verhaltens von Mischsolen nachzugehen, die aus mehr oder weniger ins Gleichgewicht gekommenen reinen Solen hergestellt waren.

Tabelle 10.

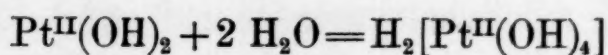
Leitfähigkeiten und Titrationsen in den Mischsolen.

Sol Nr.	K	$\alpha_{\text{gef}} \cdot 10^5$	$\alpha_{\text{ber}} \cdot 10^5$	$\frac{\alpha_{\text{gef}}}{\alpha_{\text{ber}}}$	$h \cdot 10^5$	$h_2 \cdot 10^5$	$h_{\text{max}} \cdot 10^5$	$\frac{h_{\text{max}} - h_{\alpha}}{h_{\alpha}}$
VII	218	1'15	1'08	1'1	2'7	3'3	24'5	7'5
VIII	274	1'20	1'12	1'1	2'8	2'8	22'1	6'4
Mittel	246	1'18	1'10	1'1	2'8	3'0	23'3	7'0
IX*	54	5'05	4'89	1'0	12'1	19'0	62'5	3'8
Xa	84	2'45	3'12	0'78	7'8	9'8	35'8	4'9
XIa	148	2'25	2'48	0'91	6'2	8'3	28'8	4'2
Mittel	116	2'35	2'80	0'85	7'0	9'0	32'3	4'6
XIII*	98	3'06	3'31	0'93	8'3	10'6	36'0	3'7
XIa	148	2'25	2'48	0'91	6'2	8'3	28'8	4'2
XIIa	206	1'67	1'88	0'89	4'7	5'6	23'2	4'5
Mittel	177	2'01	2'18	0'90	5'5	7'0	26'0	4'4
XIV*	140	2'20	2'72	0'81	6'8	6'8	24'0	3'4
Xa	84	2'45	3'12	0'78	7'8	9'8	35'8	4'9
XIIa	206	1'67	1'88	0'89	4'7	5'6	23'2	4'5
Mittel	145	2'06	2'50	0'84	6'2	7'7	29'5	4'7
XV*	120	2'30	3'20	0'72	8'0	8'0	26'8	3'8

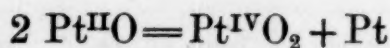
Die voranstehende Tabelle 10 bringt die Werte für die Leitfähigkeiten (κ) und konduktometrischen Titrations mit Natron (h) und Barytlauge (h_{\max}) in Mischsolen. Angeführt sind die Daten für die reinen Ausgangssole, welche zu gleichen Teilen gemischt wurden, ferner die daraus *berechneten* mittleren und die tatsächlich in der Mischung *gefundenen* Werte. Die Mischsole sind durch Sternchen (*) gekennzeichnet.

Wir können zunächst feststellen, daß durch das Mischen der gereinigten Sole ein Leitfähigkeitsanstieg und eine proportionale Erhöhung der mit Natronlauge titrierbaren H^+ (h)² erfolgt ist. Dieser Anstieg ist bei den ersten, aus zwei *nicht* abgelagerten Solen gewonnenen Mischsolen am größten. Hier wird der errechnete Mittelwert von κ und h um mehr als das Vierfache überschritten. Wohl steigt auch die H^+ -Titration mit Barytlauge mächtig an (h_{\max}), aber die Relation der dabei zuge wachsenen reaktionsfähigen Gruppen zu den durch die Natronlauge angezeigten bzw. zum leitfähigkeitsaktiven H^+ hat sich in sämtlichen Fällen gegenüber dem Mittelwert verkleinert (letzte Kolonnen Tabelle 10). Das würde bedeuten, daß der Zuwachs an mit Barytlauge reaktionsfähigen Oxyden an der Teilchenoberfläche hinter dem Zuwachs an aufladenden, komplexen Platin säuren merklich zurückbleibt. Der zunehmenden Aufladung entsprechend wird das Kolloidäquivalent K wesentlich kleiner als das berechnete Mittel.

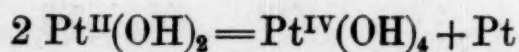
Die Vermehrung an ionogenen Gruppen (Anstieg von κ und h) besagt, daß durch Vereinigung zweier gereinigten Platinsole die Reaktion von Platinoxiden mit Wasser etwa vom Typus:



beschleunigt bzw. verstärkt wird. Auch die Bildung von reaktionsfähigen Oxyden an der Teilchenoberfläche, die zum Beispiel auf der Entstehung von Hydroxo- aus Oxoformen, entsprechend etwa: $PtO + H_2O = Pt(OH)_2$ oder auf Dismutierung von Plato- zu Platinioxyden, zum Beispiel:



bzw.



² Kleine Erhöhungen der aus h berechneten gegenüber der gefundenen Leitfähigkeit beruhen wohl darauf, daß bei Titration mit Natronlauge geringe Mengen von inaktivem H^+ mit angezeigt werden.

beruhen könnte, wird, wie die Werte h_{\max} anzeigen, durch die Mischung von zwei Platinsolen vermehrt. Man darf wohl diese Erscheinung als eine *wechselseitige Katalyse* der Reaktionen an der Teilchenoberfläche mit dem Wasser sowie der Gruppen untereinander (direkt oder indirekt über das Wasser) auffassen. Daß es sich dabei um eine Steigerung jener Vorgänge handelt, welche, wie schon ausgeführt, in den einzelnen reinen Solen selbst stattfinden, geht auch daraus hervor, daß der Effekt in dem ersten, aus frisch gereinigten Solen hergestellten Mischsol am allerstärksten ausgebildet ist und bei den sechs Wochen abgelagerten Solen (mit dem Index „a“), wenn er auch deutlich bleibt, doch weniger ausgiebig wird.

In besonderen Versuchen wurde festgestellt, daß durch *Kochen* der aus abgelagerten Solen bereiteten Mischsole noch eine merkliche, weitere Zunahme von Leitfähigkeit, h und h_{\max} (sowie entsprechende Abnahme des Kolloidäquivalentes K), also eine weitere Steigerung der eben besprochenen Änderungen der oxydischen und der ionogenen Gruppen der Teilchenoberfläche bewirkt werden kann. Darüber belehrt die folgende Tabelle 11, welche ähnliche Verhältnisse aufzeigt wie die abgelagerten einfachen Sole nach dem Kochen. Bei den Kochversuchen wurde wie stets die Konstanthaltung des Endvolumens berücksichtigt.

Tabelle 11.
Kochversuche an Mischsolen.

Sol Nr.	K	$\%_{\text{gef}} \cdot 10^5$	$\%_{\text{ber}} \cdot 10^5$	$\frac{\%_{\text{gef}}}{\%_{\text{ber}}}$	$h \cdot 10^5$	$h_2 \cdot 10^5$	$\%_{\max} \cdot 10^5$	$\frac{h_{\max} - h_x}{h_x}$
XIII*	98	3'06	3'31	0'92	8'2	10'6	36'0	3'7
gekocht	65	3'65	3'84	0'95	9'6	12'7	40'2	3'4
XIV*	140	2'20	2'72	0'81	6'8	6'8	24'0	3'4
gekocht	112	2'73	3'28	0'83	8'2	8'2	42'0	5'2
XV*	120	2'30	3'20	0'72	8'0	8'0	26'8	3'8
gekocht	67	4'12	4'21	0'98	10'5	17'2	54'0	4'2

Auch mittels Untersuchungen der *Gefrierflüssigkeit* und der Behandlung der Koagele mit $1 \cdot 10^{-4}$ n Ba-Salz wurden die Misch-

söle geprüft. Darüber gibt die folgende Tabelle 12 Auskunft. Es folgen einander die Daten für die Ausgangssöle, die berechneten mittleren und die am Mischsol gefundenen Werte.

Tabelle 12.
Ausfrierversuche an Mischsölen.

Sol Nr.	Gefrierflüssigkeit				Koagel		Sol	
	$x_{\text{gef}} \cdot 10^5$	$x_{\text{ber}} \cdot 10^5$	$\frac{x_{\text{gef}}}{x_{\text{ber}}}$	$h \cdot 10^5$	$h_1 \cdot 10^5$	$h_2 \cdot 10^5$	$x_{\text{sol}} \cdot 10^5$	$\frac{x_{\text{sol}}}{x_{\text{Gefrierfl.}}}$
VII	0.73	0.73	1.0	1.8	3.0	3.3	1.15	1.6
VIII	1.04	0.92	1.1	2.3	2.3	2.9	1.20	1.2
Mittel	0.88	0.82	1.1	2.1	2.7	3.1	1.18	1.4
IX*	2.94	2.40	1.2	6.0	5.8	6.9	5.25	1.8
X a	1.88	1.56	1.2	3.9	2.7	3.1	2.45	1.3
XI a	1.80	1.80	1.0	4.5	2.1	2.7	2.25	1.2
Mittel	1.84	1.68	1.1	4.2	2.4	2.9	2.35	1.3
XIII*	2.26	1.92	1.2	4.8	3.0	3.0	3.06	1.3
XI a	1.80	1.80	1.0	4.5	2.1	2.7	2.25	1.2
XII a	1.20	1.20	1.0	3.0	3.4	3.6	1.67	1.4
Mittel	1.50	1.50	1.0	3.8	2.3	3.2	2.01	1.3
XIV*	1.74	1.68	1.0	4.2	3.6	3.6	2.20	1.3
X a	1.88	1.56	1.2	3.9	2.7	3.1	2.45	1.3
XII a	1.20	1.20	1.0	3.0	2.4	3.6	1.67	1.4
Mittel	1.58	1.38	1.1	3.4	2.6	3.4	2.06	1.3
XV*	1.36	1.32	1.0	3.3	3.0	4.2	2.30	1.7

Die Beobachtungen zeigen, daß auch in sämtlichen Mischsölen nur ein Teil der leitenden Gruppen des Söls in die Gefrierflüssigkeit übergeht. Das Verhältnis von $\frac{x_{\text{sol}}}{x_{\text{Gefrierfl.}}}$ ist stets erheblich größer als 1. Ferner fand sich, daß in der

Regel³ in die Gefrierflüssigkeit des Mischsols, erkennbar an den α -Werten, mehr Elektrolyte übergehen, als dem Mittel der Gefrierflüssigkeiten der Ausgangssole entspricht. Dasselbe gilt für die mit Natronlauge titrierte Menge $H^+(h)$. Allerdings war bei den Mischsolen IX* und XIII* das gefundene α größer als das aus h berechnete. In diesen Fällen waren somit auch Nichtsäuren, vermutlich Plato-Platinisalze, in die Gefrierflüssigkeit übergegangen, während bei den Mischsolen XIV* und XV* die Leitfähigkeit der Gefrierflüssigkeiten lediglich auf Säuren zurückzuführen war, da sich $\alpha_{\text{gef}} \sim \alpha_{\text{ber}}$ verhielt.

Aus dem Gefrierkoagel ließen sich bei sämtlichen Mischsolen durch Ba-Salz etwas mehr H^+ -Ionen freisetzen, als den Mittelwerten aus den Ausgangssolen entsprach. Im ganzen zeigten also Gefrierflüssigkeit und Koagel, wenn auch in abgeschwächtem Maße, die Veränderungen der Mischsole an, nämlich eine Zunahme der ionogenen, aufladenden und der reaktionsfähigen, oxydischen Gruppen als Folge der Wechselwirkung der reinen Sole miteinander.

Sehr aufklärend für den Mechanismus dieser Wechselwirkung erscheinen die folgenden Versuche, in denen sechs Wochen abgelagerte, durch Edek gereinigte und konzentrierte Sole noch *vor dem Mischen gekocht* wurden. Die entsprechenden Daten sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Die Versuche sind mit den korrespondierenden der Tabelle 10 zu vergleichen, welche die Daten für die Mischsole aus abgelagerten, ungekochten Ausgangssolen enthält. Sie zeigen, daß trotz der oft sehr geringen Verschiebung, die das Kochen in den abgelagerten Ausgangssolen bewirkt, die Mischungen dieser Sole deutliche oder selbst beträchtliche Anstiege von α und h gegenüber den aus den gleichen ungekochten Solen hergestellten aufweisen. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in einer Abnahme der Kolloidäquivalente wieder. Zugleich zeigen sich die insbesondere am h_{max} erkennbaren, zu Bariumplatinaten reaktionsfähigen Platinoxide der Soloberfläche durch das Kochen außerordentlich, selbst auf mehr als das Doppelte, vermehrt. Diese Vermehrung geht proportional mit dem Zuwachs an aktiven, ionogenen Gruppen oder kann etwas hinter denselben zurück-

³ Eine Ausnahme bildete Sol XV*, das beim Ausfrieren die dem Mittel der h -Werte entsprechenden Titrationszahlen gab und dessen Leitfähigkeit der Gefrierflüssigkeit etwas unter dem berechneten Mittel lag.

bleiben, wie die letzte Kolonne Tabelle 13 am Quotienten der titrierbaren oxydischen zu den ionogenen Gruppen erkennen läßt.

Tabelle 13.
Mischungen von gekochten Solen.

Sol Nr.	K	$\alpha_{\text{gef}} \cdot 10^5$	$\alpha_{\text{ber}} \cdot 10^5$	$\frac{\alpha_{\text{gef}}}{\alpha_{\text{ber}}}$	$h \cdot 10^5$	$h_2 \cdot 10^5$	$h_{\text{max}} \cdot 10^5$	$\frac{h_{\text{max}} - h_{\infty}}{h_{\infty}}$
X a	64	2.48	3.20	0.78	8.0	12.4	30.8	4.0
XI a	102	2.48	2.60	0.96	6.5	12.8	34.0	4.5
Mittel	83	2.48	2.90	0.86	7.3	12.6	32.4	4.3
XIII*	62	3.70	3.80	0.97	9.5	12.7	40.2	3.3
XI a	102	2.48	2.60	0.96	6.5	12.8	34.0	4.5
XII a	164	1.65	2.12	0.78	5.3	5.3	28.0	5.8
Mittel	133	2.07	2.36	0.86	5.7	9.0	31.0	5.2
XIV*	93	2.70	3.42	0.79	8.3	8.3	42.0	5.2
X a	64	2.48	3.20	0.78	8.0	12.4	30.8	4.0
XII a	164	1.65	2.12	0.78	5.3	5.3	28.0	5.8
Mittel	114	2.07	2.66	0.78	6.7	8.9	29.4	4.9
XV*	68	4.17	4.16	1.00	10.4	17.2	54.0	4.2

Nach diesen Ergebnissen kann kein Zweifel bestehen, daß die Wechselwirkung der beiden reinen Sole miteinander, auch wenn dieselben einzeln zum Gleichgewicht gekommen sind, noch eine mächtige Verschiebung im Sinne der Bildung von ionogenen Gruppen und von reaktionsfähigen Oxyden an der Teilchenoberfläche bewirkt. Einer weitergehenden Auslegung könnte diese zusätzliche Beschleunigung der Reaktionen in den Oberflächengruppen untereinander und mit dem Medium unter Ausbildung einer neuen Gleichgewichtslage als eine *wechselseitige Katalyse zwischen zwei, trotz des gleichen allgemeinen Bautypus, hinsichtlich der Relationen der Oberflächengruppen verschiedenen Platinsolen* erscheinen.

VIII.

In weiteren Versuchen wurde an einer großen Anzahl unserer hochgereinigten Sole, anschließend an die Edek, sowie an ebensolchen durch sechs Wochen abgelagerten die *Stabilität bei Reduktion mit H_2* geprüft.

Die völlige Befreiung des angewandten, selbsterzeugten Elektrolytwasserstoffs von Verunreinigungen erfolgte nach mannigfachen Versuchen derart, daß er über mit Schwefelsäure befeuchtete Glaswolle, dann durch einen Natronkalkturm und durch drei Waschflaschen mit Leitfähigkeitswasser unter ständiger Kontrolle geleitet wurde.

Nach Einleiten des Wasserstoffs durch 45 Minuten *flockten sämtliche Sole quantitativ aus*. Beim Stehen setzten sie dann vollständig ab. Das auf diese Weise abgeschiedene Gel hatte eine merklich andere Beschaffenheit als das Gefrierkoagel. Es erscheint mehr klumpig und klebt an der Gefäßwand fest, während die Gefrierkoagele unter gewissen Beleuchtungen glitzernde Punkte zeigen können und nie an der Gefäßwand haften. Verschiedenheiten in Aufbau und Beschaffenheit der Koagele bei verschiedenen Arten der Koagulation ohne Zusätze sind zum Beispiel beim reinen Eisenoxysol (4) beschrieben worden.

Auf der Faradaytagung über Kolloidelektrolyte 1934 hat A. FRUMKIN (6) über Versuche von N. BACH und BALASHEWA berichtet, welche in mit Wasserstoff gesättigtem Wasser Platin zerstäubten und nach der Zerstäubung eine Zeit lang H_2 durchleiteten. FRUMKIN nimmt an, daß unter diesen Umständen die Platin-oxyde reduziert sein müssen und die negativ geladenen Sole eine Hydridoberfläche aufweisen. Leider fehlen Angaben über den Platingehalt dieser Sole, welche praktisch die Leitfähigkeit des verwendeten Wassers besaßen ($0.5 \cdot 10^{-6}$ r. O.). Dazu wäre nur zu bemerken, daß bei einem Platingehalt von 20 bis 50 mg/L eine zugehörige H^+ -Ionisation unter Zugrundelegen der von uns ermittelten Kolloidäquivalente sich nicht merkbar in der Leitfähigkeit ausdrücken würde. Die mitgeteilten Angaben lassen nicht einmal mit Sicherheit Reste von oxydischen Verbindungen an der Teilchenoberfläche ausschließen. Daß auch in reinster N-Atmosphäre bei völligem Schutz vor gasförmigem Sauerstoff die oxydischen Sole entstehen, hat PENNYCUICK (l. c.) gezeigt und mit dem Hinweis auf den elektrolitischen Ursprung der ionogenen Komplexe im Sinne von PAULIS Lehre begründet. Durch die neueren Untersuchungen von E. PIETSCH und Mitarbeitern (7) ist überdies die Anlagerung von anionischem H, also Auftreten von salzartigen Hydriden bei der Bildung von Metallhydriden durch atomaren Wasserstoff als sehr verbreitet dargetan worden. Von einer völligen Einsicht in diese verwickelten Gleichgewichte sind wir noch weit entfernt, aber die Verwandtschaft zwischen Ursprung der negativen Aufladung einer Platinelektrode in der Wasserstoffatmosphäre und den ionogenen Komplexen auf den Solteilchen könnte eine nähere sein, als es den Anschein hat.

Jedenfalls war es in unseren Versuchen nicht möglich, bei Reduktion der Platin-Hydroxosole mit Wasserstoff auch nur den kleinsten Rest eines stabilen Sols zu gewinnen.

Anschließend möge nur kurz auf gewisse *Unterschiede der Halogeno- und der Hydroxosole des Pt* hingewiesen werden. Es waren schon oben Beobachtungen erwähnt worden, nach denen die Hydroxosole des Platins die stabilere Form darstellen, in welche die Chlorosole mit der Zeit übergehen. Wir haben nun besondere Versuche der Frage der Umwandlung von Hydroxosolen des Platins in Halogenosole gewidmet. Bei diesen wurden HCl und HBr in verschiedenen Konzentrationen zu unseren konzentrierten, reinen Solen zugesetzt. Mittels sorgfältiger konduktometrischer Titrations mit Ag-Salzen wurden jeweils nach einer Stunde, nach 7 und nach 14 Tagen Halogenbestimmungen durchgeführt. Dabei war jedoch nicht die geringste Abnahme der Halogenionen festzustellen. Wie in früheren Untersuchungen (3) gezeigt worden war, verhält sich das Goldsol ganz entgegengesetzt, indem dessen Hydroxosole unter Änderung gewisser typischer Eigenschaften in Halogenosole umgewandelt werden können. Eine Flockung mit Kohlendioxyd, welche bei vielen Hydroxosolen, wie zum Beispiel jenen des Goldes erfolgt, bleibt bei unserem Platinsol aus. In diesen Abweichungen offenbart sich der charakteristische chemische Unterschied der oxydischen Verbindungen der beiden Edelmetalle sowie die verschiedene Wertigkeit der Zentralatome ihrer Komplexionen, Umstände, die in dem bedeutend stärkeren, sauren Charakter der korrespondierenden Verbindungen beim Platin zum Ausdruck kommen.

IX.

Im folgenden versuchen wir abschließend einen allerdings nur vorläufigen *Überblick der chemischen Wandlungen* in unseren Platinsolen zu geben, wie er sich auf Grund der mitgeteilten Beobachtungen annehmen läßt.

Die Platinsole erweisen sich auch in reinem Zustande in fortschreitender Veränderung begriffen, erkennbar an einer Zunahme der Werte, von α , h_{titriert} und der mit Barytlauge reaktionsfähigen Oberflächenoxyde. Mit der Zeit kommen die Werte einem Gleichgewicht nahe, dessen Eintreten durch Kochen beschleunigt werden kann. Diese Veränderungen im Sol betreffen zweierlei Prozesse: 1. Bildung komplexer Platinsäuren aus Oxyden der Teilchenoberfläche unter Anlagerung von Wasser. 2. Ver-

schiebungen im Verhältnis der oxydischen Gruppen auf der Teilchenoberfläche. Wir müssen annehmen, daß primär, wie sich schon aus molekularstatistischen Beziehungen ergibt, vor allem Platooxyde bei dem Zusammenwirken von elektrischer Zerstäubung mit der gleichzeitigen Elektrolyse gebildet werden. Die Möglichkeit, daß diese, mindestens so lange sie am Platin der Solteilchen haften, als Hydroxyde $\text{Pt}(\text{OH})_2$ bzw. unter Anlagerung von H_2O als $[\text{Pt}(\text{OH})_4]\text{H}_2$ zum Teil beständig sind, wird durch die Erfahrungen an den Platin-Halogenosolen wie auch am Goldsol, das durch eine Aurosäure aufgeladen wird, entschieden nahegelegt. Die fortschreitenden, stabilisierenden Änderungen mit der Zeit oder durch mäßiges Erhitzen weisen gleichfalls auf das primäre Vorhandensein reichlicher Platoverbindungen, welche, ähnlich wie beim Gold, in Platin- und Platinverbindungen dismutieren können. Die Platinioxyde werden einer Wasseranlagerung unter Bildung von komplexer Platinsäure besonders leicht unterliegen und andererseits leichter, etwa durch Ausfrieren vom Platin, ablösbar sein als die demselben in der elektronischen Struktur nächststehenden Platoverbindungen. Daraus würden sich die Ergebnisse in der Gefrierflüssigkeit, die oft nur einen Teil der aufladenden Komplexe des Sols enthält, verstehen lassen. Im Sinne eines vorliegenden Plato-Platingleichgewichts scheinen uns eindeutig auch Befunde zu sprechen, nach denen in frisch zerstäubten Solen, aber auch gelegentlich in der Gefrierflüssigkeit von abgelagerten, gereinigten Solen die gefundene Leitfähigkeit erheblich größer ist als die aus dem titrierbaren H^+ berechnete. Die so angezeigte zusätzliche Leitfähigkeit kann in einem Platin-Hydroxosol nur von Platin-Platinaten herrühren.

Die Erfahrung, daß bei genügend langem Kochen an die Stelle des Stabilisierungseffektes durch Bildung aufladender ionogener Komplexe einer Platinsäure eine quantitative Flockung des Sols tritt, spricht für die schließliche irreversible Umwandlung dieser Hydroxosäuren in Oxydhydrate oder noch wasserärmere Oxyde.

Aus dem verwickelten Bild der Prozesse in unseren Platinsolen lassen sich also drei Gruppen von Vorgängen herauschälen:

1. Bildung von Platin-Hydroxogruppen, die unter Anlagerung von H_2O zur Entstehung aufladender Platinsäuren führen.

2. Eine Plato-Platinidismutierung, mit welcher die zeitliche Änderung reaktionsfähiger Gruppen an der Teilchenoberfläche und die Ablösbarkeit derselben zusammenhängen dürfte.

3. Irreversible Umwandlung von Hydroxo- in Oxoformen, welche energische dehydratisierende Einwirkungen begleitet und die Solstabilität vernichtet.

Die OH-Anlagerungs- und Dismutierungsprozesse zeigen die Verschiebbarkeit ihrer Gleichgewichte sehr deutlich bei der Bildung von Mischsolen aus hochgereinigten, für sich allein weitgehend ins Gleichgewicht gekommenen Solen.

Das weitere Studium dieser Verhältnisse wurde mit Rücksicht auf deren Bedeutung für die Katalyse am Institut in Angriff genommen.

Zusammenfassung.

1. Es werden mittels Bestimmungen von κ , der konduktometrischen H^+ -Titration mit Natron- und Barytlauge und analogen Messungen in der Gefrierflüssigkeit und am gewaschenen, mit Bariumsalz versetzten Koagel die zeitlichen sowie die durch Kochen bewirkten Veränderungen in frischen, durch Zerstäubung in reinstem Wasser hergestellten, azidoiden Platin-Hydroxosolen studiert und die Beobachtungen von S. W. PENNYCUICK ergänzt. Aus der Diskrepanz von beobachteten und den aus H^+ berechneten Leitfähigkeiten wird in den frischen Solen das Vorhandensein von Platin-Platinaten neben Platinsäuren erschlossen. Mit der Zeit werden die ersteren unter Aufbrauch zu Platinsäuren vollständig verbraucht.

2. Mittels Elektrodekantierung werden zum ersten Male aus den abgelagerten oder gekochten Zerstäubungssolen hochgereinigte, konzentrierte, azidoide Platin-Hydroxosole hergestellt und hinsichtlich ihrer Aufladung, ihrer Kolloidäquivalente und der nicht ionogenen Gruppen an der Teilchenoberfläche analog den Platin-Halogenosolen und den ungereinigten Hydroxosolen charakterisiert.

3. An den gereinigten Platin-Hydroxosolen werden mittels ihrer elektrochemischen Analyse und der ihrer Gefrierflüssigkeiten und Koagele die zeitlichen und die durch Kochen bewirkten Änderungen im Aufbau näher studiert.

4. Es läßt sich zeigen, daß Mischsole aus zwei abgelagerten oder gekochten, reinen, ins Gleichgewicht gekommenen Hydroxo-

solen starke Änderungen in den Gruppen der Teilchenoberfläche durch eine gegenseitige Beeinflussung der verschiedenen Solteilchen erfahren.

5. Durch Reduktion der reinen Platin-Hydroxosole mit H_2 werden dieselben vollständig geflockt.

6. Im Gegensatz zu den Gold-Hydroxosolen lassen sich die Platin-Hydroxosole weder durch Kohlendioxyd flocken, noch durch Halogenwasserstoffsäuren in Halogenosole überführen. Bei längerem Kochen flocken sie vollständig aus.

7. Es werden die für den Aufbau und die Änderungen in den Platin-Hydroxosolen in Betracht kommenden Ergebnisse vom chemischen Gesichtspunkte kurz erörtert und auf ihre Bedeutung für das Verständnis der Platinkatalyse hingewiesen.

Literatur:

1. W. PAULI u. Th. SCHILD, Kolloid-Z. **72** (1935) 165.
2. S. W. PENNYCUICK, J. chem. Soc. London **1928**, 2108; **1929**, 623; Kolloid-Z. **49** (1929) 407; Z. physik. Chem. **148** (1930) 413.
3. PAULI, Naturwiss. **20** (1932) 551 (daselbst ältere Literatur). — PAULI u. ED. RUSSER, Kolloid-Z. **58** (1932) 22. — PAULI, RUSSER u. E. BRUNNER, Kolloid-Z. **72** (1935).
4. H. NEURATH u. PAULI, Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 351.
5. EPHRAIM, Anorg. Chem. Dresden (1929) 383.
6. H. FRUMKIN, Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 69.
7. E. PIETSCH u. H. LEHL, Kolloid-Z. **68** (1934) 226 (daselbst Literatur).

Zur Berechnung der spezifischen Oberflächen-, Kanten- und Eckenenergien an kleinen Kristallen

Von

I. N. STRANSKI

Aus dem Uralischen phys.-techn. Inst. in Swerdlowsk, U. S. S. R.

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 31. 7. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 10. 1936)

1. Die Bedeutung, welche die Abtrennungsarbeiten einzelner Gitterbausteine und die Mittelwerte solcher Abtrennungsarbeiten (berechnet auf Grund der Verdampfung ganzer Netzebenen oder Netzreihen) durch deren Anwendung bei der exakten Behandlung der Probleme des Gleichgewichts, des Wachstums und der Keimbildung von Kristallen erhalten haben, darf hier als bekannt vorausgesetzt werden¹. Wegen des nur indirekten Zusammenhanges mit den molekularen Vorgängen selbst sind andererseits Größen, wie die spezifische Oberflächenenergie (σ), Kantenenergie (κ) und Eckenenergie (ε), bei der Behandlung derartiger Fragen ziemlich in den Hintergrund geraten. Die mit Hilfe der Einzel- und Mittelwerte der Abtrennungsarbeiten erzielten Erfolge tragen selbstverständlich ebenfalls viel dazu bei.

Eine völlige Außerachtlassung der Größen σ , κ und ε ist indessen ebensowenig zweckmäßig, wie dies früher deren alleinige Berücksichtigung war. Es ist nämlich sehr wahrscheinlich, daß man gezwungen sein wird, die Möglichkeit einer Anwendung dieser Größen zur genaueren rechnerischen Erfassung der Vorgänge bei solchen Kristallen von neuem zu erwägen, wo die Beschränkung auf nächste Gitternachbarn beim Berechnen der Einzel- und Mittelwerte der Abtrennungsarbeiten nicht gestattet ist und wo daher die Berechnung solcher Werte bei kleinen Kristallen sich als viel zu umständlich oder gar praktisch unausführbar erweist. Bei solchen Kristallen, die eben durch eine größere Reichweite der zwischenmolekularen Kräfte ausgezeichnet sind,

¹ Vgl. hierüber insbesondere I. N. STRANSKI u. R. KAISCHER, Physik. Z. 36 (1935) 393; Ann. Physik 23 (1935) 330; R. BECKER u. W. DÖRING, Ann. Physik 24 (1935) 719. Im ersten Artikel findet man ausführlichere Literaturangaben.

wird es aber dann von besonderer Wichtigkeit sein, den funktionellen Zusammenhang zwischen σ , κ und ε und der Kristallgröße genauer zu kennen.

Im folgenden soll nun gezeigt werden, wie die von BORN und STERN² angegebene Methode zu erweitern ist, damit mit ihrer Hilfe die Größen σ , κ und ε auch bei kleinen und kleinsten Kristallen (wenigstens für den wichtigen Sonderfall, wo dies möglich ist) formal angegeben werden können. Damit wird gleichzeitig auch der Zusammenhang dieser Größen mit der Kristallgröße gegeben und bei bekanntem Kraftgesetz rechnerisch zu ermitteln sein. Eine weitere Frage ist es dann, inwieweit oder ob überhaupt bei veränderlichen σ , κ und ε eine THOMSON-GIBBSsche Gleichung aufgestellt werden kann.

2. Um das Wesentliche zunächst in möglichst klarer und einfacher Form zu bringen, soll im folgenden als Kristall ein solcher mit der einfachen Gleichgewichtsform des Würfels behandelt werden. Atom- und Gitterdeformationen sollen vorerst ausgeschlossen sein.

Von Bedeutung ist dann hauptsächlich die Differenz der freien Energie eines endlichen Kristalls gegenüber dieser einer gleich großen Kristallmasse als Bestandteil des unendlich großen Kristalls. Diese Differenz, die mit Φ_a (in unserem Falle ist a die Kantenlänge des einzelnen Kristallwürfels) bezeichnet sei, kann genauer und ganz allgemein definiert werden als die Arbeit, die geleistet werden muß, um einen sehr großen Kristall in seine elementaren Bausteine zu zerlegen und um dann aus diesen Bausteinen viele einzelne Kriställchen von der gewünschten Größe und Form aufzubauen, dividiert durch die Anzahl der neuentstandenen Kriställchen. Ein wichtiger Spezialfall ist derjenige, bei dem die neuentstandenen Kriställchen durch direkte Zerlegung des großen Kristalls gewonnen werden können und auf den zunächst allein die BORN-STERNsche Methode ausgedehnt werden kann. Hierher gehört auch unser Fall der würfelförmigen Gleichgewichtsform.

3. Einer besseren Übersicht wegen sei hier die Methode von BORN und STERN vorerst selbst kurz geschildert.

Die spezifische Oberflächenenergie der Würfel Fläche am unendlich großen Kristall, die hier mit σ_∞ bezeichnet sei, berechnen

² M. BORN u. O. STERN, S.-B. d. Preuß. Akad. d. Wissensch. 48 (1919) 901.

BORN und STERN unter Vernachlässigung der Gitter- und Atomdeformationen folgendermaßen: Sie teilen den unendlichen Kristall durch eine 100-Ebene in zwei Stücke, die sie mit den Ziffern 1 und 2 indizieren, und zerlegen die gesamte Kristallenergie entsprechend in drei Teile:

$$U = U_{11} + U_{22} + U_{12}.$$

Entfernt man nun die zwei Kristallstücke, unendlich weit voneinander, so verschwindet die wechselseitige Energie dieser Stücke U_{12} , wofür aber die zur Trennung geleistete Arbeit auftritt. Setzt man letztere gleich der Oberflächenenergie $2F\sigma_\infty$ ($2F$ ist die gesamte neugeschaffene Oberfläche), so ergibt sich

$$\sigma_\infty = -\frac{U_{12}}{2F}.$$

Die spezifische Würfelkantenenergie am unendlichen Kristall, die entsprechend mit κ_∞ bezeichnet sei, berechnen BORN und STERN in analoger Weise. Sie teilen den Kristall durch zwei senkrecht zueinander stehenden Würfelflächen in vier Stücke und erhalten entsprechend

$$U_{11} + U_{22} + U_{33} + U_{44} = U + 4F\sigma_\infty + 4L\kappa_\infty.$$

$4L$ ist hierbei die Gesamtlänge der erzeugten Kanten. Einfachheitshalber nehmen wir noch die vier Kristallstücke gleich groß an. Da weiter

$$U = U_{11} + U_{22} + U_{33} + U_{44} + U_{12} + U_{13} + U_{14} + U_{23} + U_{24} + U_{34}$$

und

$$-2F\sigma_\infty = U_{13} + U_{14} + U_{23} + U_{24} = U_{12} + U_{13} + U_{24} + U_{34}$$

ist, so erhalten sie schließlich

$$\kappa_\infty = \frac{U_{13}}{2L} = \frac{U_{24}}{2L}.$$

D. h. κ_∞ ist gleich dem negativen Betrag der Arbeit, die geleistet werden muß, um das Kristallstück 1 von dem ihm diagonal gegenüber liegenden Stück 3 (bzw. 2 von 4) zu trennen, dividiert durch die erzeugte Kantenlänge³.

³ Fügen wir darnach die Kristallstücke paarweise so aneinander, daß sie sich nur längs den Kanten berühren, so erhalten wir ein System mit doppelt so

An dieser Stelle wollen wir noch kurz den Ausdruck für die spezifische Eckenenergie am unendlich großen Würfelkristall (ε_∞) nach der Methode von BORN und STERN ableiten, da dieser im folgenden verwendet werden soll. (Bei BORN und STERN ist die Ableitung angedeutet, aber nicht durchgeführt.)

Wir teilen den unendlich großen Kristall, wie dies in Fig. 1 dargestellt ist, durch 3 Würbelflächen (die eine davon liegt in der Papierebene) in acht (gleich große) Oktanten, von welchen 1 bis 4 oberhalb und 5 bis 8 unterhalb der Papierebene zu denken sind.

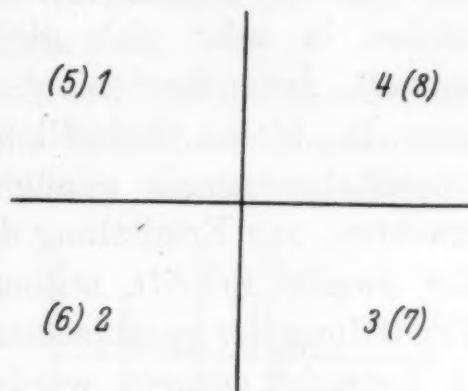


Fig. 1.

Die Gesamtenergie des Kristalls vor der Auseinandertrennung der Stücke ist entsprechend

$$U = U_{11} + U_{22} + \dots + U_{88} \\ + U_{12} + \dots + U_{18} \\ \dots \dots \dots \\ + U_{78}.$$

Wir setzen noch

$$F\sigma_\infty = U_{13} + U_{14} + U_{17} + U_{18} + U_{23} + U_{24} + U_{27} + U_{28} + U_{35} + U_{36} + U_{45} + U_{46} + U_{57} + U_{58} + U_{67} + U_{68} \\ = U_{12} + U_{13} + U_{16} + U_{17} + U_{24} + U_{25} + U_{28} + U_{34} + U_{35} + U_{38} + U_{46} + U_{47} + U_{56} + U_{57} + U_{68} + U_{78} \\ = U_{15} + U_{16} + U_{17} + U_{18} + U_{25} + U_{26} + U_{27} + U_{28} + U_{35} + U_{36} + U_{37} + U_{38} + U_{45} + U_{46} + U_{47} + U_{48} \\ \text{und} \\ L\kappa_\infty = U_{13} + U_{17} + U_{24} + U_{28} + U_{35} + U_{46} + U_{57} + U_{68} \\ = U_{17} + U_{18} + U_{27} + U_{28} + U_{35} + U_{36} + U_{45} + U_{46} \\ = U_{16} + U_{17} + U_{25} + U_{26} + U_{35} + U_{38} + U_{46} + U_{47}.$$

Entfernen wir nun die acht Kristallstücke unendlich weit voneinander und bezeichnen die der einzelnen Ecke zukommende Energie mit ε_∞ , so erhalten wir die Gleichung

$$8\varepsilon_\infty = U_{11} + U_{22} + U_{33} + U_{44} + U_{55} + U_{66} + U_{77} + U_{88} - 6F\sigma_\infty - 12L\kappa_\infty$$

und daraus, durch Einsetzung der Werte für $F\sigma_\infty$ und $L\kappa_\infty$,

$$\varepsilon_\infty = -\frac{U_{17}}{2} = -\frac{U_{28}}{2} = -\frac{U_{35}}{2} = -\frac{U_{46}}{2}$$

d. h. ε_∞ ist gleich der Arbeit, die zur Trennung zweier raum-

großer Kantenenergie. Beim NaCl-Gitter besteht noch folgende Möglichkeit: Fügen wir die Kristallstücke ebenfalls paarweise so aneinander, daß sie sich nur längs den Kanten berühren, ordnen die Stücke aber noch derart, daß ein Kantenkation des einen Stückes stets einem Kantenanion des anderen Stückes gegenüber zu liegen kommt, so erhalten wir ein System mit Kantenenergie gleich null.

diagonal gegenüberliegender Kristalloktanten nötig ist, dividiert durch 2^4 .

4. Es soll nun der Fall behandelt werden, daß der unendlich große Kristall in lauter gleichgroße Kristallwürfelchen zerteilt wird. Wir denken uns dabei den unendlichen Kristall zunächst in sehr viele gleich dicke Schichten (von der Dicke a) zerteilt, dann die Schichten in Prismen und schließlich die Prismen in kleine Kriställchen. Zur Ermittlung der spezifischen Oberflächenenergie genügt es, allein den ersten Schritt zu betrachten, zur Ermittlung der spezifischen Kantenenergie muß noch der zweite Schritt mitberücksichtigt werden und erst bei der Ermittlung der spezifischen Eckenenergie müssen alle drei Schritte in Betracht gezogen werden. Aus dem vorangehenden Abschnitt ist es außerdem hinreichend klar, auf welche Energieanteile es bei einer jeden dieser drei Bestimmungen ankommt.

Um den Ausdruck für die spezifische Oberflächenenergie bei gegebener Kantenlänge a der Kriställchen — sie sei mit σ_a bezeichnet — zu erhalten, verfahren wir folgendermaßen. Wir betrachten ein kleines Gebiet innerhalb des großen Kristalls, z. B. das Gebiet in unmittelbarer Nachbarschaft der (senkrecht zur Papierebene und zur y -Achse stehenden) Ebenen y_k und y_l (Fig. 2).

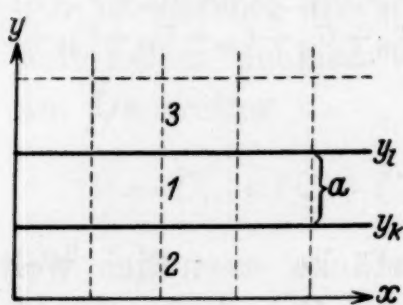


Fig. 2.

Wir bezeichnen noch passend das Gebiet zwischen diesen Ebenen mit der Ziffer 1, das Gebiet unterhalb y_k mit 2 und das Gebiet oberhalb y_l mit 3. Es ergibt sich dann, daß zur Erzeugung der Flächen zwischen 1 und 2 nur die Arbeit $-U_{12}$ zu leisten ist. Entfernen wir nämlich das ganze Gebiet 1, ohne daß irgend eine andere Veränderung stattfindet, so leisten wir die Arbeit $-(U_{12} + U_{13}) = -2 U_{12}$.

Führen wir diese Operation an allen anderen parallel gelagerten Gebieten durch, indem wir stets die schon entfernte Gebiete weiter mitzählen, so haben wir jede dieser Arbeiten zweimal

⁴ Fügen wir auch hier die Kristallstücke paarweise derart zusammen, daß sie sich nur an den Ecken berühren, so erhalten wir diesmal ein System mit Eckenenergie gleich null. Beim NaCl-Gitter existiert außerdem noch die Möglichkeit, ein System mit doppelter Eckenenergie zu erhalten: Wenn nämlich die Kristallstücke so geordnet werden, daß die sich berührenden Eckenionen stets gleichgeladen sind.

gezählt. Berücksichtigen wir noch, daß bei jeder einzelnen Trennung die Fläche $2F$ erzeugt wird, so ergibt sich schließlich

$$\sigma_a = -\frac{U_{12}}{2F} = \sigma_\infty + \frac{U_{23}}{2F}.$$

Die Ähnlichkeit dieses Verfahrens mit demjenigen zur Ermittlung der Gitterenergie ist leicht erkennbar.

Ähnlich ergibt sich auch der Ausdruck für die spezifische Kantenenergie bei gegebenem a (ε_a). Wir betrachten diesmal die unmittelbare Nachbarschaft der Schnittkante zweier (senkrecht zur Papierebene und zueinander stehenden) Ebenen, z. B. die Ebenen x_k und y_k (Fig. 3).

Wir bezeichnen entsprechend das Gebiet zwischen den Ebenen x_k , y_k , x_l und y_l mit der Ziffer 0, das Gebiet links von x_k und oberhalb y_l mit 1, das Gebiet links von x_k und unterhalb y_k mit 2, das Gebiet rechts von x_l und unterhalb y_k mit 3 usw., wie es auch unmittelbar aus der Figur zu ersehen ist. Es ergibt sich dann in ganz ähnlicher Weise, daß der Erzeugung der zwei Kanten, mit welchen die Gebiete 0 und 3 aneinanderstoßen, die Energiegröße $+U_{03}$ zugeordnet ist. Entfernen wir nämlich das Gebiet 0, ohne daß andere Änderungen stattfinden, so ergeben sich die vier Kantenenergien

$$U_{01} + U_{02} + U_{03} + U_{04} = 4 U_{01}.$$

Führen wir dies an allen anderen parallelen Gebieten durch, so zählen wir abermals jede dieser Energiegrößen zweimal. Berücksichtigen wir noch, daß bei jeder einzelnen Entfernung vier Kanten entstehen, so ergibt sich

$$\varepsilon_a = \frac{U_{01}}{2L} = \varepsilon_\infty - \frac{U_{13} + U_{12'} + U_{13'}}{2L}.$$

Man erhält schließlich auch den Ausdruck für die spezifische Eckenenergie bei gegebenem a (ε_a) folgendermaßen: In Fig. 4 ist $(x_k y_k z_k)$ der Schnittpunkt der Flächen x_k , y_k und z_k . Das Gebiet zwischen den Flächen x_k , x_l , y_k , y_l , z_k und z_l , in dem ein einziger Kristall mit der Kantenlänge a Platz hat, bezeichnen wir mit der Ziffer 1, das dahinterliegende Gebiet im gleichen Oktanten mit 1', das Gebiet im räumlich diagonal gegenüberliegenden Oktanten mit 2. Man erhält dann auch hier in ganz ähnlicher

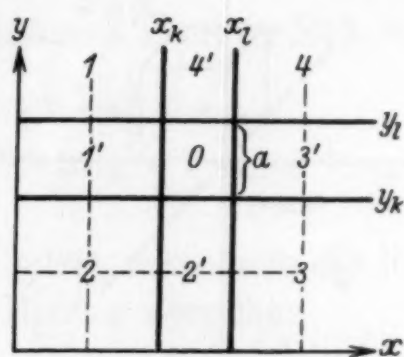


Fig. 3.

Weise, daß die der Erzeugung der Ecken, mit welchen die Gebiete 1 und 2 gegeneinander stoßen, zugeordnete Energie sich zu $-U_{12}$ ergibt, und daraus

$$\varepsilon_a = -\frac{U_{12}}{2} = \varepsilon_\infty + \frac{U_{1'2}}{2}.$$

5. Anschließend möge noch eine Betrachtungsweise angegeben werden, die sehr anschaulich die Verhältnisse bei den

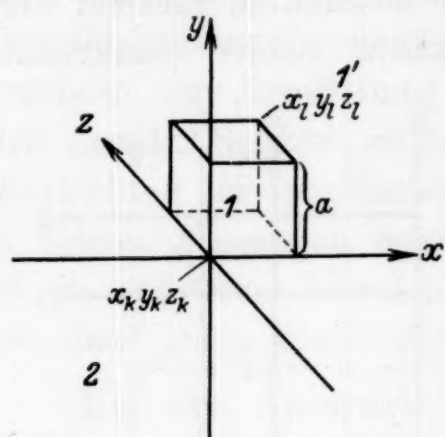


Fig. 4.

soeben behandelten Vorgängen wiedergibt. Eine solche erhalten wir durch Übertragung der Betrachtungsweise, die bisher nur zur Behandlung der molekularen Vorgänge beim Wachstum und Auflösen von Kristallen Verwendung gefunden hatte⁵, nunmehr auch auf der Abtrennung der Kristalle von gegebener Größe vom unendlichen Kristall selbst. In Fig. 5 soll der in der „Halbkristall-Lage“ gezeichnete Würfel selbst

noch einen Kristall darstellen. Anstatt den unendlich großen Kristall in den vielen einzelnen Kriställchen in der reichlich abstrakten Weise aufzuteilen, wie es im vorigen ausgeführt

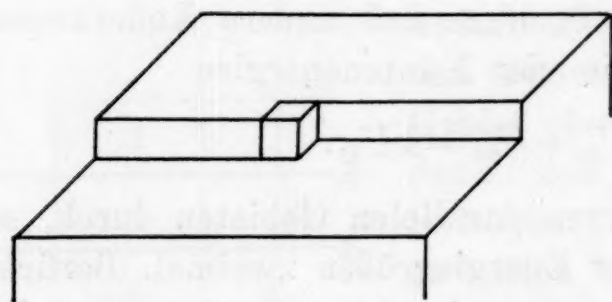


Fig. 5.

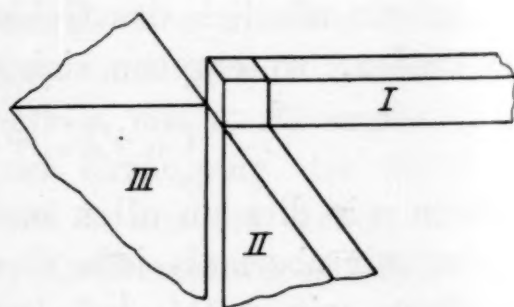


Fig. 6.

wurde, kann man ihn nämlich auch hier schrittweise, durch Entfernung einzelner Kriställchen von der Halbkristall-Lage, abbauen. Φ_a läßt sich dann auch einfach als Abtrennungsarbeit des Kriställchens von einer kristallinen Halbkristall-Lage am unendlichen Kristall definieren.

Wir teilen noch die Abtrennungsarbeit des Kriställchens von der „kristallinen Halbkristall-Lage“ am unendlichen Kristall

⁵ Vgl. z. B. W. KOSSEL, Leipziger Vorträge 1928, 1; Naturwiss. 18 (1930) 901; I. N. STRANSKI, Z. physik. Chem. 136 (1928) 259; B 11 (1931) 342; B 17 (1932) 127; I. N. STRANSKI u. R. KAISCHW, Physik. Z. 36 (1935) 393.

in die drei Arten ein, wie sie in Fig. 6 dargestellt sind, und bezeichnen die Abtrennungsarbeit von dem Stück *I* mit Φ_{Ia} , die von dem Stück *II* mit Φ_{IIa} und die von dem Stück *III* mit Φ_{IIIa} . Es ist dann leicht zu ersehen, daß

$$\begin{aligned}\Phi_a &= 3\Phi_{Ia} + 6\Phi_{IIa} + 4\Phi_{IIIa}, \\ 2a^2\sigma_a &= \Phi_{Ia} + 4\Phi_{IIa} + 4\Phi_{IIIa}, \\ -2ax_a &= \Phi_{IIa} + 2\Phi_{IIIa}\end{aligned}$$

und

$$2\varepsilon_a = \Phi_{IIIa}$$

zu setzen ist.

Verfährt man nämlich, wie üblich, daß man in erster Näherung

$$\Phi_a = 6a^2\sigma_a = 3\Phi_{Ia} + 12\Phi_{IIa} + 12\Phi_{IIIa}$$

setzt, so begeht man den Fehler, den Betrag $6\Phi_{IIa} + 8\Phi_{IIIa}$ zu viel gezählt zu haben.

Macht man die zweite Näherung, indem man auch die Kantenenergie in Betracht zieht, d. h. den Betrag derselben

$$12ax_a = -6\Phi_{IIa} - 12\Phi_{IIIa}$$

hinzuaddiert, so begeht man wiederum einen Fehler, indem man diesmal den Betrag $4\Phi_{IIIa}$ zu wenig gezählt hat.

Den richtigen Wert für Φ_a erhält man erst durch Berücksichtigung der Eckenenergie, indem man den Betrag derselben

$$8\varepsilon_a = 4\Phi_{IIIa}$$

hinzuaddiert.

Es sei ausdrücklich betont, daß diese Betrachtungsweise, wie auch die erweiterte BORN-STERNSche Methode, nur dann anwendbar ist, wenn die Kriställchen von der gewünschten Größe durch direkte Zerteilung des großen Kristalls gewonnen werden können⁶.

6. Zum Schluß sei auch die Frage der Möglichkeit einer THOMSON-GIBBSschen Gleichung bei veränderlichem σ , x und ε kurz behandelt.

Für den Fall einfacher Gleichgewichtsformen muß diese Gleichung in folgender Form geschrieben werden

$$\frac{dm}{M} R T \ln \frac{P_a}{P_\infty} = \sigma \cdot \frac{\partial F}{\partial a} da + F \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial a} da + x \cdot \frac{\partial L}{\partial a} da + L \cdot \frac{\partial x}{\partial a} da + E \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial a} da,$$

⁶ Will man noch Gitter- und Atomdeformationen mitberücksichtigen, so kann man dies entweder in der Form einzelner Korrekturen an σ , x und ε tun, oder aber als summarische Korrektur an Φ_a . Es läßt sich nicht allgemein aussagen, welche von diesen Möglichkeiten die leichtere sein wird.

worin F den gesamten Flächeninhalt, L die gesamte Kantenlänge und E die gesamte Eckenanzahl des betreffenden Kriställchens bedeutet. Es muß dann von Fall zu Fall besonders untersucht werden, ob die Größen σ , κ und ε durch differenzierbare Funktionen von a darstellbar sind⁷.

Es sei noch ganz kurz die Sachlage beim NaCl-Gitter geschildert. Genauere Angaben und die sich daraus ergebenden Folgerungen sollen im Rahmen einer ausführlicheren Arbeit mitgeteilt werden.

Bei einem Ionenkristall vom NaCl-Typ ergeben sich alle drei Größen σ_a , κ_a und ε_a als oszillierende Punktreihen, die bei Zunahme von a verschieden stark gegen die entsprechenden Werte des unendlichen Kristalls konvergieren. Am langsamsten konvergiert ε_a , während σ_a bis auf geringste a praktisch konstant gleich σ_∞ bleibt. Dies hängt auch damit zusammen, daß man die MADELUNGsche Methode nur zur Bestimmung von σ_a und κ_a , aber nicht mehr zur Bestimmung von ε_a verwenden kann.

Zur Bestimmung von ε_a ergibt sich folgender Weg als verhältnismäßig bequem (bei nicht zu großem a). Man geht von den folgenden zwei Gleichungen für Φ_a aus:

$$\Phi_a = 6 a^2 \sigma_a + 12 a \kappa_a + 8 \varepsilon_a$$

und

$$\Phi_a = n_a \varphi_{1/2} - \sum_1^{n_a} \varphi_i.$$

Hierin bedeutet $n_a = a^3 / (\delta/2)^3$ die Anzahl der Ionen im Kriställchen, $\varphi_{1/2}$ die Abtrennungsarbeit eines Ions von der elementaren Halbkristall-Lage und $\sum_1^{n_a} \varphi_i$ die Arbeit, die beim Aufbau des Kriställchens aus einzelnen Ionen gewonnen wird. Hieraus folgt

$$8 \varepsilon_a = n_a \varphi_{1/2} - \sum_1^{n_a} \varphi_i - 6 a^2 \sigma_a - 12 a \kappa_a.$$

Die linke Seite der Gleichung enthält lauter Größen, die sehr genau und (einschließlich des Gliedes $\sum \varphi_i$ für nicht zu große Kriställchen) verhältnismäßig leicht berechnet werden können.

⁷ Ob die THOMSON-GIBBSsche Gleichung mit Hilfe dieser Größen das Gleichgewicht kleiner und kleinster Kristalle wiedergeben kann, läßt sich selbstverständlich nur durch eine statistisch-kinetische Untersuchung kontrollieren, wie etwa dies beim vereinfachten homöopolaren Kristallmodell mit einfachem kubischen Gitter ausgeführt worden ist [vgl. Physik. Z. **36** (1935) 393].

Die Eigenschaften der Proteine als Funktion ihres Feinbaues

Von

ST. J. V. PRZYLECKI

Aus dem Institut für physiologische Chemie der Universität Joseph Pilsudski in
Warschau

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 13. 8. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 10. 1936)

Die Eigenschaften der Proteine können auf zweierlei Weise betrachtet werden. Erstens als kolloidale, mit großer Oberfläche behaftete Teilchen-Micellen. Sie können aber auch als organische Stoffe, als aus vielen sehr verschiedenen Gruppen aufgebaute Makromoleküle angesehen werden. In dem zweiten Fall können sie rein chemisch untersucht werden. Der letzte Weg ist umsomehr erlaubt, da dank vieler verschiedener Methoden ersichtlich ist, daß viele Repräsentanten dieser Körperklasse aus langen Hauptvalenzketten in Form von Fäden gebaut sind (MARK-MEYER¹, STAUDINGER², WALDSCHMIDT-LEITZ³, SVEDBERG⁴). Zwei Dimensionen der Fäden liegen in der Größenordnung der Kristalloide (RIDEAL⁵, GORTER und GRENDL⁵, ADAM⁵, ASTBURY⁶).

Deswegen ist es erlaubt anzunehmen, daß das Verhalten der Proteinsole, was ihr Reagieren mit verschiedenen Stoffen anbetrifft, in vielen Punkten ähnlich sein wird demjenigen der Aminosäuren und Polypeptiden, aus denen sich die Eiweißkörper aufbauen.

¹ H. MARK und K. H. MEYER, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe. Leipzig 1930.

² H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen. J. Springer 1932.

³ E. WALDSCHMIDT-LEITZ, Neuere Untersuchungen über den Aufbau der Eiweißkörper. Leipzig 1931.

⁴ THE SVEDBERG, Kolloid-Z. 51 (1930) 10.

⁵ GORTER und GRENDL, Biochem. Z. 201 (1928) 398; GORTER und SEEDER, Kolloid-Z. 58 (1932) 257; 61 (1933) 264; E. K. RIDEAL, Kolloid-Z. 61 (1932) 218; N. R. ADAM, Kolloid-Z. 61 (1932) 168.

⁶ W. T. ASTBURY, Kolloid-Z. 69 (1934) 340.

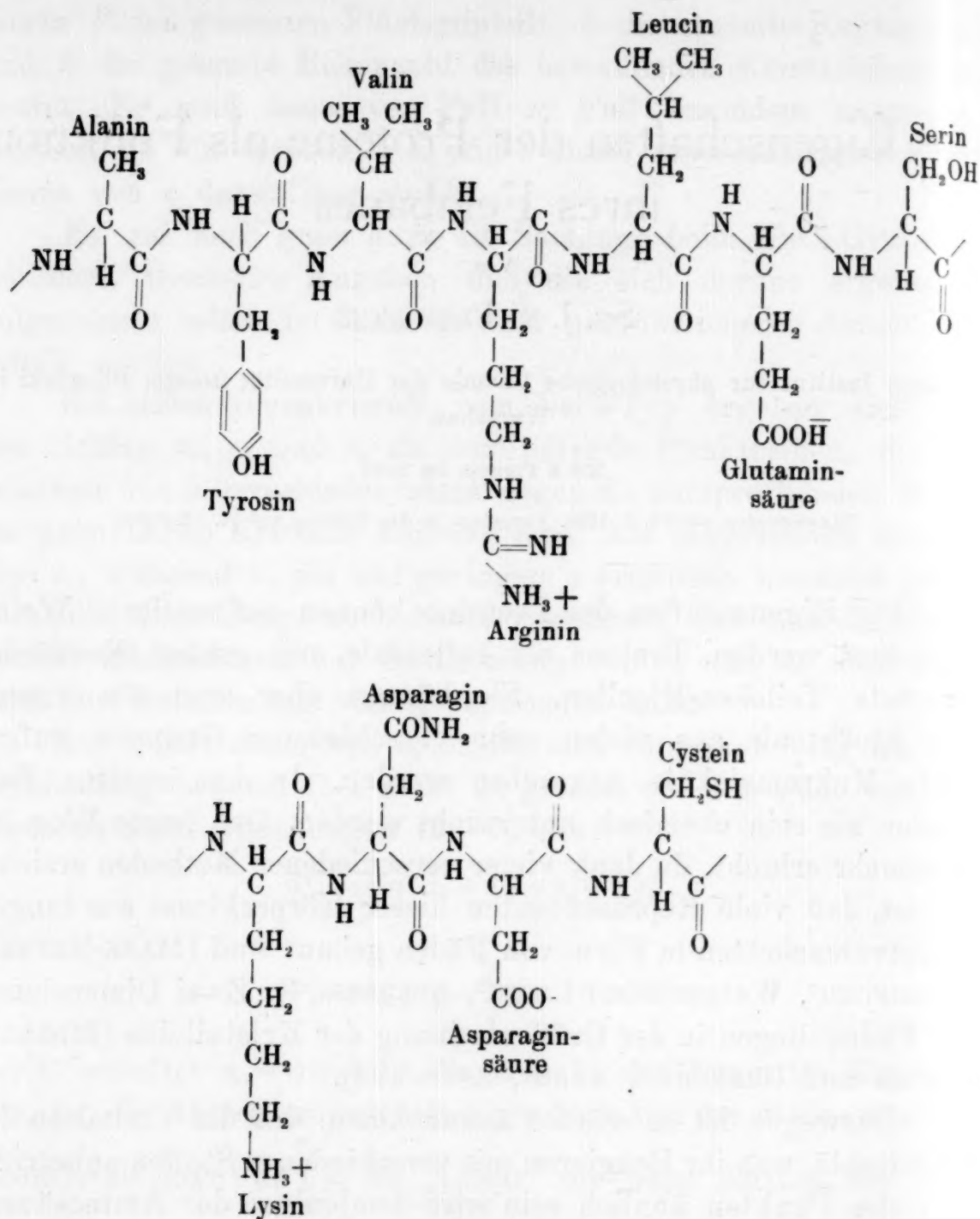


Fig. 1.

Diese Annahme hat durch die Versuche von PAULI⁷, HARDY⁸, SØRENSEN⁹, COHN¹⁰, SCHMIDT¹¹ und mehrere andere in vielen Fällen ihre Bestätigung erfahren.

Die Mehrzahl der Proteine enthalten außer der Bindegruppe CONH viele sehr verschiedene Seitenketten, die aus den Aminosäureresten entstanden sind. Die Fig. 1 gibt ein schematisches

⁷ W. PAULI und E. VALKÓ, Kolloidchemie der Eiweißkörper. Dresden und Leipzig 1933.

⁸ W. B. HARDY, J. Physiol. **33** (1905) 251.

⁹ P. S. L. SØRENSEN, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **103** (1918) 162.

¹⁰ E. COHN, Erg. d. Physiol. **33** (1931) 781 und Naturwiss. **20** (1932) 663.

¹¹ C. L. SCHMIDT in Harrow and Sherwin Textbook of biochemistry 1935.

Bild eines Teiles eines Proteinteilchens. Die Seitenketten bilden mit der Bindegruppe 14 verschiedene Gruppentypen, und zwar:

1. Apolare Reste des Glycins, Alanins, Butyrins, Valins, Nor-, Iso- und Leucins und Prolins.
2. Cyklische — Phenylalanin.
3. Hydroxylgruppen in Serin, Oxybutyrin und Oxyprolin.
4. Carboxylgruppen in Asparagin und Glutaminsäure und der Endaminoxäure.
5. Phenyl in Tyrosin.
6. SH, S—S in Cystin und Cystein sowie S—CH₃ in Methionin.
7. NH₂ in Lysin und der Endaminoxäure.
8. Imidazolrest in Histidin.
9. Guanidinrest in Arginin.
10. Hydroxyl- und Carboxylgruppen in Oxyglutaminsäure.
11. Hydroxyl- und Aminogruppe in Oxylysin.
12. Amide CONH₂, vielleicht auch Oxyamide.
13. Indolring in Tryptophan.

Leider ist die Analyse der Konstituenten der Proteine nicht vollständig. Außer den angegebenen Gruppen sind noch andere vorhanden. Es wird heute behauptet, daß einzelne Proteine Cytrulin, Ornithin, Thiohistidin eine dreibasische Aminosäure enthalten.

Alle diese freien Gruppen sind die Ursache der Affinitäten der Proteine zu sehr verschiedenen Stoffen wie Ionen, polaren Stoffen wie Polysaccharide, Farbstoffe, Fette, Cholesterin, oder apolare Stoffe wie Ligroin, Paraffine, Benzol usw. Die An- oder Abwesenheit sowie das verschiedene Verhältnis bestimmter Gruppen und ihre gegenseitige Lagerung in einzelnen Proteinen sind die Grundursache verschiedener Eigenschaften einzelner Proteine.

Als besonders schöne Beispiele solcher funktioneller Abhängigkeit zwischen dem Bau und den Eigenschaften der Proteine können die klassischen Untersuchungen von HARDY⁸ und PAULI⁷ über die Bindung der Proteine mit anorganischen Ionen dienen.

Wir haben in unserem Institut seit 8 Jahren ein etwas anderes Problem bearbeitet, und zwar das Problem der Abhängigkeit der Bindungsfähigkeit der Proteine mit Polysacchariden, Nucleotiden, Nucleosiden, Lipoiden in Abhängigkeit von dem Bau des Eiweißkörpers, besonders von der Menge bestimmter Aminosäuren und ihrer Anordnung im Proteinteilchen.

Die chemische Reaktionsfähigkeit der Proteine ist sicher nicht auf die elektrostatischen Ionenaustausch-Reaktionen begrenzt. Sicher sind derartige Reaktionen sehr verbreitet und spielen bei der Bindung der Proteine mit sehr verschiedenen Stoffen eine Rolle. Das Protein, das sowohl positive als auch negative Ladungen tragen kann, reagiert als Anion oder Kation nicht nur mit anorganischen Ionen. Viele Reaktionen zwischen Eiweiß und verschiedenen organischen Kolloiden oder Kristalloiden können als salzartige Verbindungen betrachtet werden, so z. B. die Verbindungen der Proteine mit Phosphorsäure-Estern wie mit Hexosephosphorsäure¹² mit phosphorylierten Flavinen¹³, Nucleinsäuren¹⁴, Fettsäuren¹⁵.

Frl. KRONENBERG¹⁶ hat in unserem Institut beobachtet, daß eine Proportionalität zwischen dem Gehalt an basischen Aminosäuren und der maximalen, mit 1 g Protein gebundenen Nucleinsäuremenge existiert.

Die neuesten Untersuchungen über die Dissoziationskonstante und die p_K verschiedener Aminosäure bewiesen, daß die Dissoziation besonders der Argininreste noch bei hohen p_H 12 bis 13 nicht vollständig zurückgedrängt ist. Aus diesem Grund kann das Protein noch weit oberhalb seines isoelektrischen Punktes mit Anionen reagieren. Diese Reaktion ist aber nur dann möglich, wenn die basischen Gruppen nicht zu nahe von einer großen Anzahl Carboxylgruppen umgeben sind und wenn das reagierende Anion das einer starken Säure ist¹⁵. So konnte Frl. KRONENBERG nachweisen, daß das Edestin, das ziemlich viel Argininreste besitzt, obwohl sein J. P. bei p_H 7 liegt, noch bei p_H 8—9 Nucleinsäure binden kann. Im Gegensatz dazu bildet das Casein keine Nucleine oberhalb seines J. P. ($p_H=5$). Dieses Protein enthält sehr wenig Arginin und enthält Phosphorsäureester.

Außer rein salzartigen Verbindungen können die Proteinteilchen dank den verschiedenen Gruppen in kovalenz- und koordinationschemische Verbindungen mit organischen Kristalloiden und

¹² V. PRZYLECKI und GRYNBERG, *Biochem. Z.* **248** (1932) 16.

¹³ R. KUHN, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **68** (1935).

¹⁴ V. PRZYLECKI und Mitarbeiter, *Biochem. Z.* **251** (1932) 248 und weitere; E. HAMMARSTEN, *Biochem. Z.* **144**, **147** (1924).

¹⁵ V. PRZYLECKI und KASPRZYK in *Biochem. Z.* in Druck.

¹⁶ KRONENBERG unpubliziert.

Kolloiden eingehen. Die Anwesenheit von OH, COOH, NH₂, OH,



S—S und anderer Gruppen ermöglicht es den Proteinen, kovalenzartige Verbindungen mit Aldehyden, Ketonen, einfachen Zuckern (v. EULER¹⁷, NEUBERG¹⁸), Fettsäuren und COOH-Gruppen enthaltenden Stoffen¹⁹ einzugehen. Die OH-Gruppe kann z. B. mit Fettsäuren esterartige Verbindungen geben. Die COOH-Gruppe kann mit Alkoholen, Zuckern Ester bilden²⁰. Diese Bindungsart bedarf, um in ausgiebiger Weise erreicht zu werden, besonderer Bedingungen, da sie meistens reversible Reaktion gibt, die bestimmter Katalysatoren oder Enzyme bedarf.

Eine Bindungsart à part bilden die koordinationsartigen Verbindungen von Proteinen mit verschiedenen Stoffen.

Bis jetzt haben wir Untersuchungen über die Bindung der Proteine mit 1. ionenfreien Polysacchariden, 2. Nucleosiden, 3. Purinbasen, 4. Fettsäuren in wasserfreien Systemen, 5. mehrwertigen Alkoholen wie Glycerin, 6. Estern ausgeführt. Über Molekülverbindungen der Proteine mit Aminosäuren wurden schöne Untersuchungen durch PFEIFFER²¹ und seine Mitarbeiter ausgeführt. PFEIFFER nimmt an, daß die Aminosäuren in dieser Weise mit Säuren und Salzen reagieren. Tryptophan soll auch mit der CONH-Gruppe reagieren.

In der letzten Zeit wurde eine Bindung der Proteine mit Flavinen²², Vitamin D²³ nachgewiesen.

Das Proteinteilchen enthält sehr verschiedene Gruppen, die zu koordinationsartigen Verbindungen befähigt sind. Zu ihnen gehören 1. die CONH-¹⁵, 2. OH-, 3. COOH-, 4. NH₂-, 5. $C \begin{smallmatrix} \nearrow N \\ \nwarrow N^- \end{smallmatrix}$, 6. $NH=C \begin{smallmatrix} \nearrow NH_2 \\ \nwarrow NH \end{smallmatrix}$, 7. SH-Gruppen.

Die koordinationsartigen Verbindungen sind sehr spezifisch und jede Reaktion kann nur zwischen ganz bestimmten Gruppen des Proteins und der zweiten Komponente zustandekommen.

¹⁷ H. v. EULER, JOSEPHSON und BRUNIS, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **153**, 155, 161 (1926).

¹⁸ C. NEUBERG und M. KOBEL, Biochem. Z. **162** (1925), 174, 179 (1926).

¹⁹ v. PRZYLECKI und KASPRZYK, unpubliziert.

²⁰ v. PRZYLECKI und SYM, unpubliziert.

²¹ P. PFEIFFER, Organische Molekülverbindungen, Stuttgart 1927, besonders S. 319.

²² R. KUHN, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935).

²³ SUPPLEE, ANSBACHER, BENDER and FLANIGAN, J. biol. Chem. **114** (1936) 95.

Außerdem können die Proteine in rein kohäsionsartige Verbindungen mit rein apolaren Stoffen eingehen. So z. B. mit Paraffinen, Benzol, Toluol usw.

Wir wollen in dieser Arbeit uns besonders mit den koordinationsartigen Verbindungen befassen und die in unserem Institut erhaltenen Resultate, die die Rolle der einzelnen Aminosäuren bei der Entstehung verschiedener Verbindungen nachweisen, besprechen.

Polysaccharo-proteide.

Wie bekannt, können die Polysaccharide in Ionen enthaltende, als Anionen dissoziierte sowie in von Ionen freie eingeteilt werden. Zu der ersten Gruppe gehören das P.-haltige Amylopektin, Glykogen, Inulin, zu der zweiten die durch Elektrodialyse gereinigte Amylose oder Dextrine.

Bald nach den ersten Versuchen überzeugten wir uns, daß diese zwei Polysaccharidarten, mit Proteinen vermischt, sich ganz anders verhalten. Die erhaltenen Resultate zwangen uns, die zwei Kohlehydratarten separat zu untersuchen.

Ionenfreie Polysaccharide.

Die ersten Versuche mit Amylose und Dextrin überzeugten uns, daß nicht alle Proteingele auf ihren Oberflächen Amylose oder Dextrin adsorbieren. Wir meinten, daß das verschiedene Verhalten nicht von den kolloidalen Eigenschaften abhängig ist (Teilchengröße, Teilchengestalt), vielmehr aber von der Konstitution, und zwar 1. der Zusammensetzung der Aminosäuren, 2. ihrer Anordnung im Proteinteilchen.

Zwecks weiterer Analyse haben wir die Versuche auf zwei verschiedene Arten ausgeführt.

Erstens wurden Versuche mit bestimmten Aminosäuren und synthetischen Di- und Polypeptiden ausgeführt.

In verschiedener Weise gelöste Aminosäuren oder bestimmte Baugruppen wurden mit Amylose oder Dextrin gemischt, dann im Solzustande polarimetrisch, refraktometrisch, kataphoretisch oder kryoskopisch, endlich unter Anwendung der Ultrafiltration untersucht. In vielen Fällen wurden die Aminosäuren bzw. bestimmte Baugruppen mit Amylose oder Dextrin ausgefällt und der Niederschlag analysiert oder die Konzentration der in Lösung gebliebenen Polysaccharide mit der Kontrolle verglichen.

Tabelle 1.
Versuche mit reinen Aminosäuren.

Aminosäure	$\Delta\alpha_D$		Ausfällungen der Aminosäure		Kataphorese d. Amylose mit der entsprechend. Aminosäure vermischt	Ultrafiltration	Änderung der Δ
			Polysaccharide, gefunden in dem Niederschlag in ‰				
	pH 4	pH 7–8	durch p _H	durch T°			
			Änderung				
Glycin-Leucin .	0	0	(+)0·5–2	0·5–1·7	kathodisch	0	
Cystin	—	—	3	1·7			
Asparaginsäure .	0	0	2·0–3·0	2·0–3·0			
Glutaminsäure	0	0	1·7–3·6	1·8–2·8			
Asparagin	0	0	—	1·8–2·7			0
Phenylalanin . .	0	0	1–3	1·7–3·6			
Tyrosin		pH > 8·0	20–40	—			
Arginin	0	–0·4	> 80	+			
Guanidin		–0·15	> 80	+			+
Kreatin	0	0	—	—			
Kreatinin	0		60	+			
Lysin	0	0	—	—			
Histidin	0	0	—	—			
Oxyprolin	0	0	—	—			
Glycynanhydrid .	—	—	2–3	0·6–1·3			
Glycyldiglycin .	0	0	—	—	0 0 +		
Pentaglycylglycin	—	—	1·7–2·9	1·8–2·4			
Glycyltyrosin . .	0	0	—	—			
Tryptophan . . .	—	—	0	0			
Skatol	—	—	0	0			

Die erhaltenen Resultate²⁴ sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt und können folgenderweise zusammengefaßt werden: 1. Glycin, Alanin, Valin, Leucine, Phenylalanin, Prolin (apolare Reste) treten mit ionenfreien Polysacchariden nicht in Bindung. 2. Asparaginsäure, Glutaminsäure und Asparagin verhalten sich identisch. 3. Dasselbe kann von dem Cystin, Tryptophan, Lysin, Histidin und Oxyprolin gesagt werden. 4. Ganz ähnliche Resultate wurden bei der Analyse des Verhaltens der CONH-Gruppe erhalten. Das in liebenswürdiger Weise uns durch Herrn Geheimrat ABDERHALDEN gelieferte Pentaglycyl-glycin, das Leucyl-glycyl-glycin, Glycyl-glycin und Glycinanhydrid beweisen, daß in keinem der untersuchten

²⁴ V. PRZYLECKI, MAJMIN, MYSTKOWSKI, RAFALOWSKA, KRASNODEBSKI, GIEDRYĆ, CICHOCKA, Biochem. Z. 277, 280, 281 (1935), 284 (1936).

Fälle zwischen der CONH-Gruppe und dem Polysaccharid eine Bindung entstehen kann.

Eine ganz ausgesprochene Ausnahme bildeten in dem Verhalten gegen nichtionisierte Polysaccharide das Tyrosin und das Arginin sowie das Guanidin und Kreatinin.

Das Tyrosin, in Lauge gelöst und mit Amylose oder Dextrin gemischt, dann durch Ansäuern ausgefällt, enthält im Niederschlag 20 oder 40% Polysaccharid. Das Ergebnis wurde sowohl nach der Methode PFLÜGERS, als auch polarimetrisch bewiesen. Die Kristalle des Komplexes enthalten das Polysaccharid im Innern der Kristalle, indem sie mehr oder weniger regelmäßig eingelagert sind.

Die röntgenoskopischen Untersuchungen, die mit Frl. KOLACZKOWSKA²⁵ ausgeführt wurden, zeigten, daß die Kristalle von Dextrin-Tyrosin, Amylose-Tyrosin oder Stärke-Tyrosin von der Kontrolle des reinen Tyrosins abweichen. Die kristallinische Natur des Komplexes ist stark vermindert.

Die zweite Aminosäure, die mit Amylose reagiert, ist das Arginin. Sowohl Arginin als auch Guanidin oder Kreatinin, mit Amylose oder Dextrin gemischt, geben bei bestimmten p_H Komplexe, dessen Drehwerte sich nicht als Summe der Komponenten ergibt. Von einer bestimmten Konzentration der Komponenten an entstehen bei höheren p_H Niederschläge, obwohl die Komponenten bei der großen p_H -Skala 1 bis 14 nicht ausfällbar sind. Mit Guanidin entsteht der Niederschlag nach einigen Minuten. Mit Arginin und Kreatinin erfolgt die Ausfällung viel langsamer. Nach einigen Tagen entsteht eine schwache Trübung und nach 7—10 Tagen sinkt der Niederschlag zu Boden. Die Systeme, ultramikroskopisch untersucht, zeigten schon nach 12—24 Stunden eine Entstehung von sichtbaren Micellen. Die Koagulation erfolgt bei niederen Temperaturen von 0—1—2° viel leichter als bei Zimmertemperatur.

Die mit den Aminosäuren und Peptiden erhaltenen Resultate beweisen somit, daß von den vielen Seitenketten und der Bindegruppe, die das Proteinteilchen bilden, nur das Arginin und das Tyrosin mit Amylose oder Dextrinen in Bindung treten können. Alle anderen untersuchten Gruppen gaben ein negatives Resultat. Von den vielen bekannten Aminosäuren können wir leider noch keine bindenden Schlüsse über die Affinitäten zwischen Serin, Oxyprolin und Oxybutyrin zu Polysacchariden ziehen.

²⁵ M. KOLACZKOWSKA und v. PRZYLECKI, unpubliziert.

Unsere Versuche, die negative Resultate gaben, sind methodisch zu einseitig, um ganz zwingend zu sein.

Wir waren uns voll bewußt, daß ähnliche Untersuchungen mit freien Aminosäuren nicht genügen, um einen sicheren Schluß über das Verhalten der Aminosäurereste im Proteinteilchen selbst zu ziehen. Die freien Aminosäuren, besonders diejenigen, die leicht kristallisieren, können im Proteinteilchen mehr reaktionsfähig werden. Außerdem sind letztere frei von COOH- und NH₂-Gruppen, die die Bindegruppe CONH bilden. Weiter können die Nachbargruppen die Affinität der einzelnen Gruppen verstärken oder vermindern.

Außerdem können die erhaltenen Resultate aus folgenden Gründen nicht als zwingende aufgefaßt werden: 1. Nicht alle Aminosäuren der Proteine sind bekannt; 2. außer Aminosäuren enthalten die Proteine verschiedene prosthetische Gruppen und Verunreinigungen.

Deshalb wandten wir uns zu der zweiten Versuchsart²⁶, und zwar zu dem Verhalten der einzelnen Proteine gegen Polysaccharide, indem solche Eiweißkörper gewählt wurden, deren Zusammensetzung ziemlich gut bekannt ist und die durch ihren Bau besonders zu solchen Versuchen geeignet sind; das sind solche, die eine bestimmte Aminosäure in großen Mengen, andere *unsichere* auf Grund ihres Verhaltens nur in geringen Mengen enthalten.

Es wurden folgende Eiweißkörper untersucht: 1. Ovalbumin, 2. Serumalbumin, 3. Lactalbumin, 4. Pseudoglobulin, 5. Euglobulin aus Serum, 6. Ovoglobulin, 7. Casein, 8. Fibroin, 9. Edestin, 10. Globin, 11. Histon aus Blutkörperchen, 12. Fibrin, 13. Gelatine, 14. Myosin, 15. Clupein.

Die Tabelle 2 gibt die Zusammensetzung einiger untersuchter Proteine und die Tabelle 3 das Verhalten der einzelnen Proteine gegen Polysaccharide.

Die Proteine können in bezug auf ihre Affinität zu den nichtionisierten Polysacchariden in zwei Gruppen geteilt werden:

1. Keine bzw. fast keine Affinität haben Ovalbumin, Lactalbumin, Pseudoglobulin, Globin, Histon aus den roten Blutkörperchen der Gänse.

²⁶ V. PRZYLECKI, DOBROWOLSKA, FRAJBERGER, MAJMIN, GIEDRYĆ, GRYNBERG, BARTUSZEK, Biochem. Z. **240** (1931) und weitere v. PRZYLECKI, KASPRZYK, RAFALOWSKA in Biochem. Z. in Druck, JANICKI und KASPRZYK, J. Biochem. in Druck.

Ta-

	I		II		III		IV	
	Ovalbumin		Serum-albumin		Lactalbumin		Casein	
Glycin	0				0'37	—	0'45	
Alanin	2'22	2'1	2'68	4'2	2'50	2'5	1'85	1'5
Serin			0'60	0'6	1'76	1'76	0'50	0'50
Valin	2'50	2'5			3'30	0'9—1'4	7'93	7'2
Leucin	10'71	6'1	20'00	30'0	19'40	19'4	9'70	9'4
Prolin	3'56	2'3	1'04	2'3	4'0	4'0	8'7	6'7
Oxyprolin				1'0		—	0'23	0'2
Phenylalanin . .	5'07	4'4	3'08	4'2	2'4	2'4	3'88	3'2
Methionin	—		—		—	—	0'40	
Cystin	0'88	0'3	6'04	7'1	4'25	+	0'26	
Tryptophan . . .	1'23	2'6	0'53	1'4	2'69	7'0	1'54	2'0
Tyrosin	4'10	1'1	4'65	5'8	1'95	3'7	5'36	4'5
Histidin	1'71	0'7	3'40	3'7	2'61	1'6	2'50	3'8
Arginin	4'91	2'4	4'90	4'7	3'47	1'6	3'81	3'8
Lysin	3'76	3'2	13'20	11'3	9'89	7'7	8'38	8'4
Aspariginsäure .	6'22	1'5	3'12	4'4	9'30	9'3	4'10	1'4
Glutaminsäure .	13'27	9'1	1'52	7'7	12'89	10'1	21'77	15'6
β-Oxyglutamin-säure					10'00	10'0	10'50	
Summe	61'48	39'8	66'05		92'09		93'47	69'8

Ta-

Bindung Amylose oder Dextrin
Die Zahlen (in g) entsprechen der ge-

PH	Ovalbumin	Serumalbumin		Lactalbumin	Pseudo-globulin	Euglobulin		Ovoglobulin
		entfettet	nicht entfettet			entfettet	nicht entfettet	
4	0	4'8	4'6	0	< 1			8—9
5	0	4'6		0	< 1	> 9'0	> 9'0	—
7'5	0	3'6		0	< 1	> 8'0		8—9
8—9	0							
Molgewicht	34.500	67.500			103.800			?
Gestalt	k.	L. F.		12 bis 25.000	L. F.			?

k. = kugelig.
L. F. = lange Faden.

2. Viele Proteine geben mit Polysacchariden symplexartige Verbindungen. Zu ihnen gehören Euglobulin, Ovoglobulin, Fibroin, Gelatine, Fibrin, Edestin und Myosin.

3. Das Serumalbumin und das Casein bilden eine Übergangsgruppe. Ihre Fähigkeit, Polysaccharide zu binden, ist sehr gering.

Die Ergebnisse können somit in folgenden Punkten zusammengefaßt werden:

I. Die Entstehung der Symplexe ist in keinem Falle von der Teilchengröße und der Teilchengestalt abhängig (Tabelle 3).

II. Die Bindungsfähigkeit kann nicht durch Verunreinigungen verursacht werden (Tabelle 3).

Für eine ganze Reihe von fast reinen Proteinen wurde die Bildung von Polysaccharoproteiden nachgewiesen, so z. B. für das reine Clupein, Edestin und das Euglobulin.

III. Folgende Aminosäurereste spielen bei der Entstehung der Symplexe keine Rolle:

a) Die apolaren Gruppen, also die Reste von Glycin, Alanin, Butyryn, Valin, der Leucine, des Phenylalanins und Prolins. Proteine, die große Mengen dieser Aminosäuren enthalten, sind Repräsentanten der zur Symplexbildung unfähigen Gruppe, so z. B. das Lactalbumin, Globin, Ovalbumin.

b) Auch die Reste der sauren Aminosäuren: Asparaginsäure, Glutaminsäure und Oxyglutaminsäure. So bilden z. B. im Lactalbumin die sauren Aminosäuren 32·2 % und die Oxyglutaminsäure 10 % des Proteins.

c) Cystin bzw. Cystein. Dieses kommt in größter Menge im Lactalbumin vor.

d) Das Serin ist in größter Menge im Lactalbumin vorhanden.

e) Das Tryptophan kommt in den zur Symplexbildung unfähigen Proteinen in viel größerer Menge vor als bei den symplexbildenden.

f) Das Histidin, das besonders in großer Menge im Globin vorkommt.

g) Das Lysin, das in größter Menge im Lactalbumin (10 %), Serumalbumin (> 15 %) und Globin (11·05 %) vorkommt.

h) Asparagin, Glutamin und Oxyglutamin.

j) Die CONH-Gruppe, die in allen Proteinen vorhanden ist.

IV. Unsicher bleibt die Rolle von: a) Oxyprolin, b) Methionin, c) Aminosäuren, deren Vorhandensein erst in der letzten Zeit nachgewiesen wurde oder noch unsicher ist.

V. Sicher wurde die positive Rolle von Tyrosin und Arginin nachgewiesen. Nur diejenigen Proteine, die viel Tyrosin oder Arginin enthalten, sind fähig, Symplexe zu bilden.

Zu den durch Tyrosin bindenden Proteinen gehören Euglobulin, Fibroin, Casein und wahrscheinlich auch das Seralbumin. Das Arginin spielt bei dieser Bindung keine Rolle.

Die zitierten Proteine geben Symplexe mit Polysacchariden bei einem p_H , bei denen der Argininrest zur Reaktion unfähig ist (Fig. 2). Weiter ist der Gehalt dieser Proteine an Arginin sehr gering.

Der p_H -Bereich, bei dem Symplexe durch Tyrosin entstehen, ist ziemlich groß (p_H 3—9). Diese Verbindungen sind sehr labil und können durch Auswaschen oder Verdünnung der Systeme zerlegt werden.

Zu den durch das Arginin Polysaccharide bindenden Proteinen gehören Edestin, Vitellin, Gelatine, Clupein, Fibrin. Interessant ist die ziemlich gute Proportionalität zwischen dem Arginingehalt im Protein und der maximalen Bindungsfähigkeit von Amylose oder Dextrin.

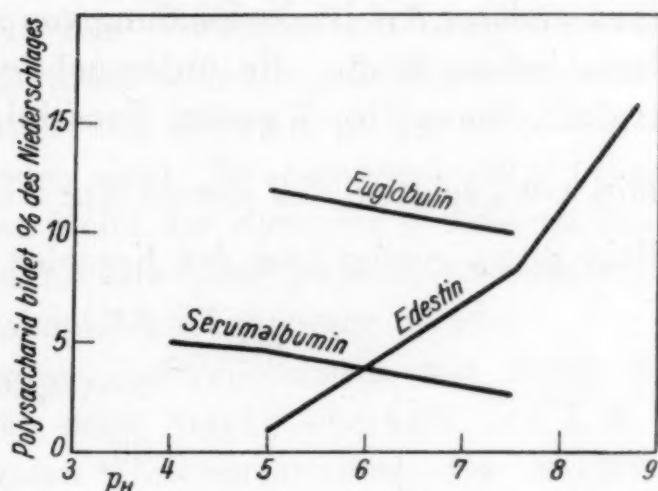


Fig. 2.

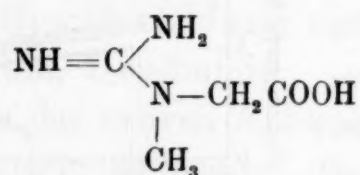
	Clupein	Edestin
% Arginin	87	15.8

Im Symplex.

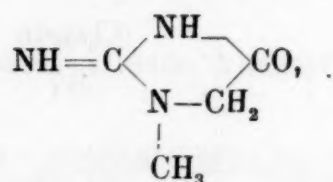
% Polysaccharid	70—80	19.6
---------------------------	-------	------

Bei den erwähnten Proteinen kann das Oxyprolin keine größere Rolle spielen. Die Gelatine, die im Vergleich mit Clupein und Edestin viel mehr Oxyprolin enthält (14%), bindet viel weniger Polysaccharid als die erwähnten Eiweißkörper. Die durch Arginin bedingte Symplexbildung tritt nur bei denjenigen p_H -Werten ein, bei welchen die Argininreste in der undissoziierten Form vorhanden sind. Je mehr Arginin im Teilchen, desto niedriger kann der p_H -Wert sein, bei dem Symplexe entstehen. Das niedrigste p_H , bei dem Symplexe durch Arginin beobachtet wurden, ist 7. Der Vergleich der p_H -Grenzen, bei denen bestimmte Polysaccharide entstehen, kann als Hinweis, durch welche Aminosäure die Bindung zustande kommt, dienen.

Für einige Proteine konnte die Art der bindenden Gruppe noch nicht bestimmt werden. Dazu gehören das Myosin, Fibrin, teilweise das Serumalbumin. Die Analyse des Myosins und vieler anderer Proteine ist noch zu unvollständig. Der p_H -Bereich und die Menge von Tyrosin machen es wahrscheinlich, daß in dem Myosin die zwei Aminosäuren Arginin und Tyrosin bei der Entstehung der Symplexe beteiligt sind. Die erwähnten Verbindungen sind nicht salzartiger Art, auch nicht kovalenzartiger. Es ist heute ganz sicher, daß die Verbindungen zwischen ionenfreien Polysacchariden und Proteinen koordinationsartige Molekülverbindungen sind. Das Tyrosin gibt Komplexe, in welchen die Hydroxyl-Gruppe, besonders der Wasserstoff dieser Gruppe, die hervorragende Rolle spielt. Schon das Phenylalanin gibt keine Symplexe mehr. Ganz anderer Art ist die Bindung von Arginin mit Polysacchariden. Verschiedene Stoffe, die untersucht worden sind, und zwar das Arginin, Guanidin, Kreatin, Kreatinin, Lysin, Histidin, Diphenylamin usw., zeigten, daß sowohl eine freie NH_2 -, NH -, $HC \begin{smallmatrix} \nearrow N \\ \searrow N \end{smallmatrix}$ -Gruppe allein nicht genügt, um den Komplex zu bilden. Auch die Gruppe



ist schon unfähig, einen Komplex zu bilden. Das Kreatinin



das keine COO -Gruppe enthält, gibt entsprechende Verbindungen. Es hat den Anschein, als ob die NH_2 - oder NH -Gruppe, die einen Teil des Guanidinrestes oder sein Derivat bildet, und zwar mit dreiwertigen N, also mit einsamen Elektronenpaaren, die Hauptrolle bei der Bindung spielt. Das Kreatin, das eine COO -Gruppe enthält, enthält die $=C \begin{smallmatrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow \end{smallmatrix}$ -Gruppe, die noch bei hohen p_H dissoziiert ist. Nur bei höheren p_H , in welchen ein Teil der Argininreste undissoziiert ist, entstehen entsprechende Komplexe. Die Tatsache, daß das Clupein schon bei p_H 7, das Edestin aber bei höheren p_H 8—9 Komplexe geben, beweist, daß die Komplexbildung nicht von der Prädissoziation der Polysaccharidgruppe abhängt, vielmehr aber von der Dissoziation der Argininreste. Im Clupein

sind die Abstände zwischen Argininresten ca. 3.5 \AA , im Edestin aber 10—20mal größere. Ein schöner Beweis, wie stark die Reaktionsfähigkeit bestimmter Gruppen im Protein von den Nachbargruppen abhängt. Die weit voneinander entfernten Argininreste im Edestin verhalten sich wie einwertige Basen, die nebeneinander liegenden Argininreste im Clupein beeinflussen sich aber gegenseitig.

Das weitere Problem ist: Existieren solche Komplexe auch im Solzustande? Wir können auf diese Frage eine positive Antwort geben. Sowohl die Untersuchungen, die mit Aminosäuren als auch mit Protein ausgeführt wurden, zeigten, daß die Komplexe in Systemen, in welchen alle Komponenten im Solzustande anwesend sind, existieren.

Als Beweis dienen: 1. Die Versuche mit Amylose- oder Dextrinlösungen, zu denen Arginin oder Clupein zugesetzt wurde. Es entsteht ein Komplex, der bei bestimmten p_H unlöslich ist und als Niederschlag zu Boden sinkt. Bei entsprechendem p_H und Komponentenkonzentrationen bleibt das Symplex in Lösung. Seine Existenz kann durch physikalische oder physiko-chemische Methoden (Polarimetrie, Kryoskopie) nachgewiesen werden.

2. Die nephelometrischen Untersuchungen mit Solen von Serumglobulin und Glykogen oder Stärke oberhalb des J. P.²⁷

3. Die ultrazentrifugalen Untersuchungen, die E. MYSTKOWSKI²⁸ in dem SVEDBERG'schen Institut in Upsala ausgeführt hat. In Übereinstimmung mit unseren Annahmen beobachtete er, daß die Albuminfraktion keine Affinität zu Glykogen besitzt. Im Gegensatz dazu bindet die Globulinfraktion des Serums das Glykogen. Diese Beobachtung wurde durch Versuche mit gereinigtem Serumglobulin bestätigt. Die durch MYSTKOWSKI beobachtete Bindung ist in keinem Fall eine salzartige. Das gereinigte elektrodialysierte Glykogen enthält, wie die letzten Untersuchungen von PRINGSHEIM²⁹ nachgewiesen haben, nur geringe Mengen P. (ca. 0.1 %). Weiter wurden die Versuche bei Salzkonzentrationen ausgeführt, bei denen salzartige Verbindungen zwischen Protein und Polysacchariden ausgeschlossen sind. Die p_H -Werte, bei denen die maximale Bindung erfolgt, liegen oberhalb des J. P. des Proteins, unterhalb wurde keine Verbindung beobachtet. v. PRZYLECKI und GRYNBERG¹² beobachteten aber, daß salzartige Verbindungen nur unterhalb

²⁷ v. PRZYLECKI, MYSTKOWSKI und ANDRZEJEWSKI, Kolloid-Z. 71 (1935) 325.

²⁸ Mündliche Mitteilung.

²⁹ H. PRINGSHEIM, Extrait du bull. Soc. de Chimie biol. 17 (1935).

des J. P. möglich sind. Für eine komplexartige Verbindung spricht auch das negative Resultat mit Albuminfraktion.

Die erhaltenen Resultate beweisen, daß die Polysaccharoproteide eine nicht einheitliche Gruppe bilden. Außer der Verschiedenheit in der Komponentenart (verschiedene Proteine und Polysaccharide) existieren Differenzen in der prozentigen Zusammensetzung. Es existieren z. B. Komplexe von Myosin-Glykogen oder Dextrin, deren Prozentverhältnisse M : G zwischen 20 : 1 und 1'5 : 1'0 variieren. Die Differenz in dem Verhältnis der Komponenten kann aber nicht als Beweis nichtkonstanter stereochemischer Verhältnisse dienen. Im Gegenteil können sie leicht erklärt werden durch die große Zahl derselben Gruppen im einzelnen Proteinteilchen, die mit Polysacchariden reagieren können.

Das Amylose-Clupein zeigt z. B. bei Erhaltung desselben p_H eine sehr konstante Zusammensetzung: 75—80 % Amylose und 20—25 % Clupein (Tabelle 4).

Tabelle 4.

System	Dextrin bildet % des Niederschlages
50 cm ³ 0'5 % Clupein + 25 cm ³ 4 % Dextrin	67 —71
50 cm ³ 1'0 % „ + 25 cm ³ 4 % „	66'7—70
50 cm ³ 0'5 % „ + 50 cm ³ 4 % „	71 —76
50 cm ³ 0'5 % „ + 250 cm ³ 4 % „	70 —73

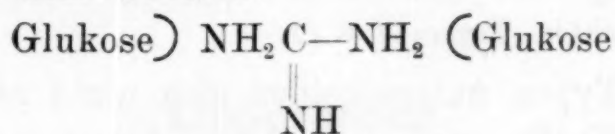
Das Guanidino-Dextrin hat die Zusammensetzung 80—85 % Dextrin, 15—20 % Guanidin. Dasselbe Verhältnis wurde mit Amylose beobachtet. Das Molgewicht des Guanidins ist 59. Das Molgewicht der einzelnen Glukoseteilchen im Dextrin = 162. Das Gewichtsverhältnis der Komponenten ist 5'5 : 1'0. Das Verhältnis der Molgewichte = 1 : 2'75. Das Molverhältnis Guanidin : Glukosen = 1 : 2. Jedes Glukosemolekül der Amylose oder der Dextrine ist mit einem Guanidinrest verbunden. Es entsteht ein Komplex, der, wenn das Dextrinteilchen aus 12 Glukosen gebaut ist, 6 Guanidinreste enthält. Es hat den Anschein, als ob jedes Guanidinteilchen von einem bestimmten p_H an mit zwei Amylose- oder Dextrinteilchen reagieren kann. Das Guanidin dient als Kittsubstanz, indem es zwei lange Amylosefäden verankert. Die sich ziemlich symmetrisch wiederholende Anlagerung der Guanidinteilchen ermöglicht eine Micellenentstehung, die als unlöslicher, wenig Affinität zum Wasser besitzender Niederschlag zu Boden sinkt. Die parallelgelagerten Polysaccharidfasern verlieren ihre gute Löslichkeit in Wasser, in Säuren (auch $p_H < 1$) und alkali-

schen Lösungen ($p_H > 14$). Nur durch die Zerlegung durch Hydrolyse in HCl oder H_2SO_4 bei 100° wird das Polysaccharid gespalten und der Komplex zerlegt. Auch gegen Amylase ist der Komplex resistent.

Interessanterweise sind die Komplexe aus Arginin oder Kreatinin viel löslicher und geben viel schwieriger Niederschläge als aus Guanidin oder Clupein. Das verschiedene Verhalten ist durch die lange C-Kette, die mit dem Guanidinrest z. B. im Arginin verbunden ist, vielleicht auch durch die anwesende zwitterionische Gruppe hervorgerufen.

Wie groß der Einfluß der Nachbar-Carboxyl-Gruppe ist, wird durch den Vergleich des Kreatins und Kreatinins ersichtlich.

Die Guanidine geben mit Glukosen von zwei Dextrinteilchen ein Micell nach dem Schema



Die $C=NH$ -Gruppe ist in dem freien Raum zwischen zwei Glukoseteilchen eingelagert. Ganz anders ist es aber im Fall von Arginin. Der Rest $-CH_2-CH_2-CH_2CHCOOH$ kann nicht in



dieser Weise eingebaut werden. Er erschwert die symmetrische Lagerung und labilisiert sehr die Verankerung. Das Clupein verhält sich viel ähnlicher dem Guanidin als dem Arginin. In diesem Fall ist eine lange Kette von symmetrisch sich wiederholenden Guanidinresten vorhanden. Es entsteht ein räumlich gut ausgefüllter Komplex, in welchem ein Clupeinteilchen mit einigen Dextrin- oder Amyloseteilchen verankert ist. Der Komplex ist chemisch sehr resistent. Die Verankerung verläuft in allen drei Dimensionen. Es wurde nachgewiesen, daß Komplexe mit Guanidin oder Clupein nur bei höherem p_H (> 7.5) entstehen können. Der ausgefallene unlösliche Komplex ist aber in stark sauren Lösungen unzerlegbar. Das Zerlegen ist nur dann möglich, wenn die einzelnen Glukoseteilchen abgetrennt werden. Nur dann werden die Guanidine freigelegt. Im Komplex sind sie durch Polysaccharidketten vom Lösungsmittel getrennt.

Heteropolare Verbindungen.

Außer den komplexartigen Verbindungen existieren salzartige Verbindungen zwischen Anionengruppen enthaltenden Polysacchariden sowie Monosacchariden und Proteinen.

Selbstverständlich entstehen Salze nur bei p_H -Werten, bei welchen das Protein positiv geladen ist. Wir konnten uns überzeugen, daß sowohl das Mg-Hexosediphosphat als auch Amylopektin Glykogen- oder Inulinverbindungen geben, und zwar mit Albuminen (Ovo-, Serum-, Lactalbumin), Globulinen, Edestin und Casein immer außerhalb des J. P.

Die bis jetzt erhaltenen Resultate erlauben uns, eine Klassifikation der Polysaccharoproteide vorzuschlagen:

I. *Rein komplexartige Verbindungen* = *Symplex-Polysaccharoproteide*.

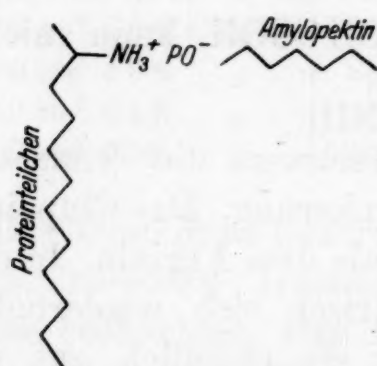
Sie können vorläufig in a) *Tyrosin P. P.*, z. B. Serumglobulin-Dextrin,

b) *Arginin P. P.*, z. B. Clupein-Dextrin.

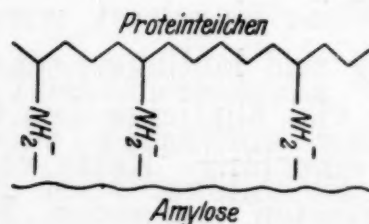
II. *Salzartige Verbindungen* = *Salz-Polysaccharoproteide*.

III. *Gemischter Typus I + II*.

Die zwei Typen unterscheiden sich nicht nur durch die Art der bindenden Kräfte und beteiligten Gruppen, sondern auch durch den räumlichen Bau der entstandenen Stoffe.



a Salzartige Verbindung.



b Komplexartige Verbindung.

Abb. 3.

Die salzartigen Verbindungen sind wegen der geringen Menge der im Polysaccharid anwesenden ionisierten Gruppen miteinander nur durch einzelne Punkte verbunden. Z. B. nach HAWORTH³⁰ und besonders H. PRINGSHEIM²⁹ enthält eine Stärke oder Glykogenteilchen 1, maximal 2 P-Atome. Die Salz P. P. haben die Gestalt in Abb. 3a.

Im Gegenteil sind die Symplex P. P. ganz anders gebaut (Abb. 3b). Sowohl das Proteinteilchen als auch das Polysaccharid haben viele Gruppen, durch die sie sich binden. Deswegen entstehen Verbindungen, die nicht durch Punkte, sondern durch

³⁰ HAWORTH, J. chem. Soc. London 1935, 177.

Flächen verbunden sind. Wir konnten dies nephelometrisch und viscosimetrisch bestätigen²⁷.

Serumglobulin oder Gelatine mit Amylopektin geben bei p_H 3 Salze, dessen η viel höher ist als es der Summe der Komponenten entspricht. Nephelometrisch existieren bei p_H 3 mit Gelatine nur geringe Differenzen. Dies ist ganz verständlich. Durch Punkte verbundene Kolloide behalten den Trübungsgrad, der mit der Summe der Komponenten identisch ist. Die Viskosität der neu entstandenen Einheit muß aber diejenige der Summe der Viskositäten überschreiten, dank der Bildung langer Verzweigungen. Im Gegenteil haben Symplex P. P. wie Serumglobulin + Amylose bei p_H 7 eine Viskosität, die fast der Summe der Komponenten entspricht. Nephelometrisch bekommt man große Abweichungen von der Summation, die besonders von dem angewandten Polysaccharid abhängt.

Lipoproteide.

(Verbindungen mit Lipoiden und anderen, in organischen Lösungsmitteln löslichen Stoffen.)

Unsere Untersuchungen über diese große Gruppe umfaßten:

1. Aliphatische Kohlenwasserstoffe³¹,
2. aromatische Kohlenwasserstoffe³¹,
3. Fettsäuren^{15, 31, 32, 33},
4. Ester, besonders die biologisch wichtigen Fette^{31, 32, 33},
5. Phosphatide^{32, 33, 34},
6. Cholesterin^{32, 34}.

Die zwei ersten Stoffklassen geben mit Proteinen keine chemischen Verbindungen. Die Versuche mit freien Aminosäuren waren erfolglos.

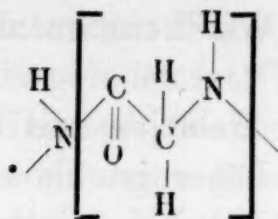
Mit einer Anzahl von Proteinen wurden positive Resultate mit der Adsorptionsmethode erreicht. Nicht alle Proteine werden aber auf den Oberflächen der Kohlenwasserstoffe adsorbiert. Die Adsorbierbarkeit hängt von der Zusammensetzung der Proteine ab und ist ziemlich proportional der Anzahl derjenigen Aminosäuren, die rein apolare Reste haben. In diesem Fall kann aber das Glycin nicht zu dieser Aminogruppe gezählt werden. Der Glycinrest hat die Gestalt

³¹ V. PRZYLECKI und GRYNBERG, Biochem. Z. 270 (1934) 203.

³² V. PRZYLECKI, FRAJBERGER und HOFER, Biochem. Z. 282 (1935) 362.

³³ HOFER in Biochem. Z. sowie V. PRZYLECKI und HOFER daselbst in Druck.

³⁴ Unpublizierte Versuche.



Die zwei C-Atome des Glycins enthalten polare Gruppen, und zwar die NH- und die CO-Gruppe. Glycin enthält kein C, an den sich apolare Stoffe anlagern können.

Die Adsorbierbarkeit ist desto größer, 1. je länger die Kette der apolaren Reste, 2. je mehr dieser Aminosäuren im Protein-

Ta-
(Die Zahlen entsprechen den Pro-

Adsorbenzien	Ovalbumin			Serumalbumin		
	pH 3	pH 4, 7	pH 7	pH 3	pH 5	pH 7
Ligroin	30	69	46	—	—	—
Paraffin flüssig . .	17	57	14	35'1	0	64'0
Paraffin fest . . .	21	71'4	17'7	32'7	0	66'3
Oleinsäure	20	40	40	30	54	87
Caprylsäure				22		80
Stearinsäure a*	20	43	34	—		—
Stearinsäure b** .	19	60	19'9	20'1	0	57
Ester	32	56	30	—	—	10
Olivenöl	42	52	8	31'2	42	51
Stearin a*	38	55	16			
Stearin b**	20	62	17			
Cholesterin	38'7	72	11	18'9	0	65'4

*a = Aufgelöste Stearinsäure bzw. Stearin auf Wasser ausgebreitet.

**b = Stearinsäure- bzw. Stearinsuspension gut gepulvert.

teilchen ist, 3. je näher sie nebeneinander liegen, 4. je ähnlicher ihre Länge, 5. je geringer die Ladung, 6. je kleiner die Hydratation, 7. je symmetrischer die Gestalt und 8. je länger das Protein- teilchen. Fast keine Adsorption wurde mit Gelatine und Casein, die wenig Leucine enthalten, beobachtet (Tabelle 5). Im Gegensatz dazu sind Ovalbumin, Serumalbumin, Lactalbumin, Edestin, Globin, Serumglobulin adsorbierbar.

Die Adsorbierbarkeit ist auch von dem pH abhängig³². Einige Proteine, wie z. B. das Ovalbumin, werden am besten beim J. P. adsorbiert. Das Serumalbumin wird am leichtesten ober-

halb, das Edestin aber unterhalb des J. P. adsorbiert. Es ist schwer, heute diese Unterschiede zu erklären. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß die Ladung der Proteinteilchen bei diesen Unterschieden eine große Rolle spielt. Das Serumalbumin enthält sehr wenige saure Aminosäuren. Oberhalb des J. P. werden die positiven Gruppen, die aus vielen Lysin- und Histidinresten bestehen, entladen — in die undissoziierte Form überführt. Deshalb ist die Anzahl der aufgeladenen Gruppen unterhalb des J. P. viel größer als oberhalb. Das Edestin enthält viele saure Aminosäuren, die meistens bei niederen p_H in undissoziierter Form anwesend sind. Obertabelle 5.
 zenten des adsorbierten Proteins.)

Edestin		Gelatine			Casein		Pepton-Roche		
p_H 3	p_H 7	p_H 3		p_H 7	p_H 3	p_H 7	p_H 3	p_H 5	p_H 7
40	14	3		5	8	4	0	0	0
29	5	6		4	6	5	0	0	0
—	—	13'1	17'3	14	5	4	0	0	0
31	95	6'5		4'5	10	90	0		6'5
		6'0		40			1'4		44
17	66	13'9		51	7	46	0	0	41
31	6	12'8	11'1	14'9	6	4	0	0	0
52	80	2		4	12	30	—	—	—
67	90	4		2	7	40	0		18
—	—	—		—	—	—			
—	—	—		—	—	—	0	0	0
57	15	14'8		10	8	6	0	0	0

halb des J. P. sind sie alle dissoziiert. Auch die große Menge von Arginin bleibt weit oberhalb des J. P. in dissoziierter Form. Die Anzahl der geladenen Gruppen ist in Edestin größer ober- als unterhalb des J. P.

In allen beschriebenen Fällen erfolgt die Adsorption durch Kohäsion, durch Anlagerung der rein apolaren Kohlenwasserstoffreste der Aminosäuren an die Oberflächen der Kohlenwasserstoffe.

Eine spezielle Prädisposition der an Phenylalanin reichen Proteine zu aromatischen Verbindungen wie Benzol, Toluol wurde nicht konstatiert.

Eine Gruppe für sich bilden die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die dank der anwesenden Doppelbildungen größere Affinität zu Proteinen haben als die apolaren gesättigten Kohlenwasserstoffe.

Fettsäuren.

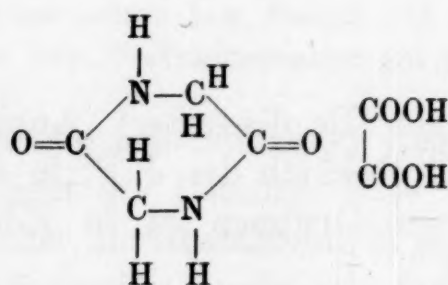
Diese Körperklasse kann in dreierlei Weise mit bestimmten Gruppen der Proteinteilchen reagieren ¹⁵.

Die erste entspricht dem besprochenen Anlagern durch reine Kohäsionskräfte. Besonders im Fall von Adsorption an festen Fettsäuren, deren Oberflächen durch viele apolare lange Ketten belegt sind, kommt diese Form der Anlagerung zustande.

Mit Fettsäuren, die 1. in Wasser gelöst wurden, 2. in Lösungsmitteln, in welchen die Oberfläche aus polaren COOH-Gruppen gebildet ist, und 3. in konzentrierten Fettsäurelösungen oder mit reinen Fettsäuren, wie z. B. 95—100 % Essigsäure oder Buttersäure, treten die Proteine in ganz andere Verbindungen ein. Es entstehen 1. salzartige und 2. komplexartige Verbindungen. Salzartig gebundene Stoffe entstehen zwischen den basischen Aminosäuren, die eine dissoziierte NH₃- oder > NH₂-Gruppe enthalten (Arginin, Lysin, Histidin).

Diese Regel wurde sowohl durch Versuche mit reinen Aminosäuren ¹⁵ wie auch mit Proteinen ³³ bestätigt.

Die Fettsäuren bilden auch Verbindungen von ganz bestimmter Konstitution mit Stoffen, die eine CONH-Gruppe enthalten ¹⁵. Das Glycinanhydrid z. B. löst sich in wasserhaltigen Fettsäuren und gibt mit der Oxalsäure eine Verbindung, die in kristallisiertem Zustand die Konstitution



hat. Das Asparagin gibt durch seine CONH₂-Gruppe nur sehr instabile und leicht zerlegbare Verbindungen.

Außerdem bilden die Fettsäuren, wenn sie in undissoziierter Form anwesend sind, komplexartige Verbindungen mit basischen Aminosäuren und Proteinen ¹⁵.

Die Zusammensetzung der Verbindungen zwischen Lysin oder Histidin und Fettsäure entspricht dem Verhältnis 1:1 oder 1:2. Das Arginin bildet, besonders mit höheren Fettsäuren wie Oleinsäure, Komplexe, in welchen auf 1 Argininteilchen 6 bis 8 Fettsäuren entfallen.

Die Proteine geben mit Fettsäuren Verbindungen, in welchen der Prozentgehalt an Fettsäure bis 70% sein kann.

Die Fettsäuren geben somit sehr verschiedene Verbindungen mit Proteinen. Bei der Entstehung der Verbindungen sind sehr verschiedene Proteingruppen und Kräfte beteiligt, und zwar:

1. Rein apolare Gruppen,
2. CONH (vielleicht teilweise CONH₂),
3. undissoziierte NH₂- bzw. NH-Gruppen der basischen Aminosäuren,
4. dissoziierte NH₃- bzw. NH₂-Gruppen der basischen Aminosäuren.

5. Außerdem können die COOH-Gruppen bei Anwesenheit bestimmter Bedingungen (Katalysatoren) mit den OH-Gruppen des Oxyprolins, Serins, Oxybutyrins esterartige Verbindungen geben. Die Möglichkeit wurde experimentell untersucht.

Ester — neutrale Fette.

Sie enthalten 2 oder 3 Gruppen, die mit den Proteinen reagieren können, und zwar 1. die gesättigten Kohlenwasserstoffreste, 2. die ungesättigten Doppelbindungen, 3. die Estergruppen.

Die erste Gruppe reagiert mit den apolaren Aminosäureresten ähnlich den Kohlenwasserstoffen. Diese Adsorptionsart tritt besonders mit den in festem Zustande anwesenden Fetten ein, auf deren apolaren Oberflächen sich viele Proteine adsorbieren. Dieselben Regeln, die für Kohlenwasserstoffe beobachtet wurden, sind auch in diesen Systemen beobachtet worden³². Das Verhalten der ungesättigten Gruppen ist sehr wenig bekannt.

Die —COOC-Gruppen reagieren mit bestimmten polaren Aminosäuren. Die Löslichkeit der Aminosäure in Estern, z. B. in

O

Äthylacetat, ist sehr gering. Affinitäten zur $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—C}$ -Gruppe wurden für Arginin, Histidin, teilweise auch für saure Aminosäuren, Tyrosin, CONH- und OH-Gruppen beobachtet. Mit Proteinen wurden 1. Adsorptionsversuche³², 2. Bindung mit in Alkohol gelöstem Olivenöl³³ und 3. Bindung mit Äthylacetat ausgeführt³⁴.

Die Proteine sind überhaupt gut auf den Oberflächen der Ester adsorbierbar (Tabelle 5). Die viel basische Aminosäure enthaltenden Proteine, wie Clupein, Histon, Globin, Serumalbumin, Edestin, oder die viel Tyrosin enthalten, wie Serumglobulin, werden sehr gut adsorbiert.

Die gelösten Ester bilden mit Proteinen sogenannte Fettproteide. Auch in diesem Fall ist die gebundene Fettmenge von dem Gehalt an basischen Aminosäuren und Tyrosin, teilweise an sauren Aminosäuren abhängig. Es wurde die Reihenfolge Histon > Edestin > Serumalbumin > Ovalbumin beobachtet.

Somit wurden folgende Bindungsarten und Gruppenbeteiligungen bei der Entstehung der Fettproteide beobachtet:

1. Kohäsion durch reine apolare Gruppen,
2. komplexartige Verbindungen durch Arginin, Histidin, Lysin?, COOH-, CONH- und OH-Gruppen.

Phosphatide.

Die zwei Phosphatide Lecithin und Kephalin haben 5 Gruppenarten, die zu Proteinen Affinitäten besitzen, und zwar 1. die langen Reste der gesättigten Fettsäure, 2. die Doppelbindungen der ungesättigten Fettsäure, 3. die Estergruppe, 4. der Phosphorsäurerest und 5. die organische Base.

Die drei ersten Punkte wurden schon besprochen. In den Phosphatiden sind durch die Anwesenheit der zwei stark polaren, bei bestimmten p_H -Grenzen geladenen Gruppen die Affinitäten der erwähnten Reste geändert.

Außerdem kann der Phosphorsäurerest in heteropolaren Verbindungen mit den basischen Aminosäuren, teilweise mit den CONH-Gruppen reagieren. Die organische Base reagiert bei bestimmten p_H -Werten als Kation, das mit den dissoziierten COO-Gruppen der sauren Aminosäuren salzartige Verbindungen gibt. Außerdem gibt sie mit den undissoziierten COOH-Gruppen der Proteine komplexartige Verbindungen.

Das Verhalten der Phosphatide zeigt, wie bunt das Reagieren einer organischen Substanz mit den Proteinteilchen sein kann. Es kann sowohl durch sehr verschiedene einzelne Gruppen als auch gleichzeitig durch mehrere verschiedene Gruppen in Bindung treten.

So z. B. können nicht weit von dem J. P. des Proteins und Phosphatides die COO- und NH_3 -Gruppen des Proteins mit den

NH_3^- oder $\text{—N}(\text{CH}_3)_3$ - und PO-Gruppen des Phosphatides bei der Bindung teilnehmen.

Die Phosphatide können mit Proteinen in folgender Weise verankert werden:

1. Durch Kohäsionskräfte,

2. koordinationsartig durch $\text{C}=\text{O}—\text{O}—\text{C}$ oder NH_2 ,

3. heteropolar durch PO- oder NH_3^- bzw. $\text{—N}(\text{CH}_3)_3$,

4. außerdem bleibt die theoretische Möglichkeit einer Entstehung von kovalenzartigen Esterverbindungen durch POH mit OH des Oxyprolins, Serins und Oxybutyrins und NH_2 mit COOH der sauren Aminosäuren.

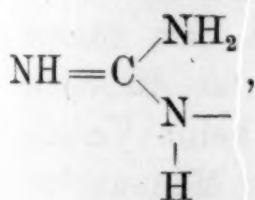
Cholesterin.

Sowohl dieses wie andere Sterine besitzen 1. apolare, 2. ungesättigte, 3. OH-Gruppen.

Die Rolle der zwei ersten Gruppenarten wurde schon wiederholt besprochen. Die OH-Gruppe im Cholesterin kann, wie wir uns überzeugt haben, mit den COOH-Gruppen der sauren Aminosäuren, mit der OH-Gruppe des Oxyprolins, Serins, sowie, wie es aus unseren bis jetzt durchgeführten Untersuchungen sehr wahrscheinlich ist, mit dem Arginin reagieren.

Somit gibt Cholesterin mit Proteinen:

1. Rein kohäsionsartige Anlagerungen durch apolare Gruppen,
2. durch Doppelbindungen enthaltende Gruppen,
3. koordinationsartige Verbindungen durch COOH, OH und



4. außerdem kann das Cholesterin Ester mit den COOH-Gruppen bilden.

Verbindungen mit Purinbasen, Nucleosiden und Nucleotiden.

Die Purinbasen³⁵ verhalten sich sehr verschieden, je nachdem ob sie Sauerstoff und den Guanidinrest enthalten.

³⁵ V. PRZYLECKI und GRYNBERG, Biochem. Z. 251 (1932) 248 und unpublizierte Versuche.

Das *Adenin* ist eine ziemlich starke Base, deshalb ist sie geeignet, heteropolare Verbindungen zu geben.

Das *Adenin* besitzt im Vergleich mit *Guanin* in viel kleinerem Umfang die Eigenschaft, komplexartige Verbindungen zu geben, obwohl seine NH_2 - und $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{N} \end{smallmatrix}$ -Gruppen reaktionsfähig sind. Diese Purinbase reagiert somit als Kation mit den COO -Gruppen. Sie bildet auch Komplexverbindungen mit OH - und undissoziierten COOH -Gruppen.

Das *Guanin* reagiert als Base viel schwächer, obwohl sie salzartige Verbindungen mit sauren Aminosäureresten geben kann.

Seine $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{N} \end{smallmatrix}$ - NH_2 - und $\text{C}=\text{O}$ - bzw. $\text{C}-\text{OH}$ -Gruppen geben Symplexe mit Proteinen durch die OH -, COOH - und $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$ -Gruppen der Eiweißkörper.

Die von NH_2 freien Oxypurine — Hypoxantin und Xanthin — geben mit den Proteinen keine eigentlichen heteropolaren Verbindungen. Sie bilden mit den Eiweißkörpern vielmehr komplexartige Verbindungen durch die $\text{C}=\text{O}$ - bzw. $\text{C}-\text{OH}$ - und $\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{N} \end{smallmatrix}$ -Gruppen.

Die Harnsäure reagiert erstens als Anion mit den basischen Aminosäureresten und gibt außerdem komplexartige Verbindungen, ähnlich wie die Oxypurine.

Die Nucleoside verhalten sich sehr verschieden in Abhängigkeit von der sie bildenden Purinbase³⁵.

Die *Mononucleotide* enthalten außer den erwähnten Gruppen noch den Phosphorsäurerest. Die PO -Gruppe gibt dem ganzen Molekül einen stark sauren Charakter. Deswegen ist die Rolle der Purinbase stark vermindert. So konnten z. B. keine Verbindungen zwischen Proteinen und den Purinbasen der *Mononucleotide* nachgewiesen werden.

Dasselbe kann von den Nucleinsäuren gesagt werden (S. 246).

Die bis jetzt in unserem Institut erhaltenen Resultate über die Verbindungen der Proteine und einzelner Aminosäuren mit verschiedenen Stoffen und über die dabei beteiligten Gruppen beweisen, wie bunt das Reagieren der Proteine ist, wie verschie-

denartig die beteiligten Gruppen sind, weiter wie verschiedenartige Kräfte die Komponenten verankern. Die Versuche zeigen, welche große Rolle bei dem Zustandekommen der Verbindungen die chemische Konstitution der Proteine spielt.

Nicht nur die Menge bestimmter Aminosäuren, sondern auch ihre Reihenfolge im Proteinteilchen ist sehr wichtig.

Besonders die Festigkeit und die Zerlegbarkeit sowie die Eigenschaften der Verbindungen sind von dem feinen Bau des Proteinteilchens abhängig.

Zusammenfassend können wir sagen, das Zustandekommen einer Verbindung zwischen einem Protein und einer bestimmten Substanz hängt ab von:

1. Der Anwesenheit ganz bestimmter Gruppen,
2. ihrer Anzahl,
3. ihrer Entfernungen,
4. dem Bau der Nachbargruppen, die eine verstärkende oder verhindernde Wirkung ausüben können,
5. den räumlichen Verhinderungen, z. B. durch lange apolare Seitenketten der Leucinreste.

Versuche zur Synthese geminal substituierter 6,6-Dihydro-uracile

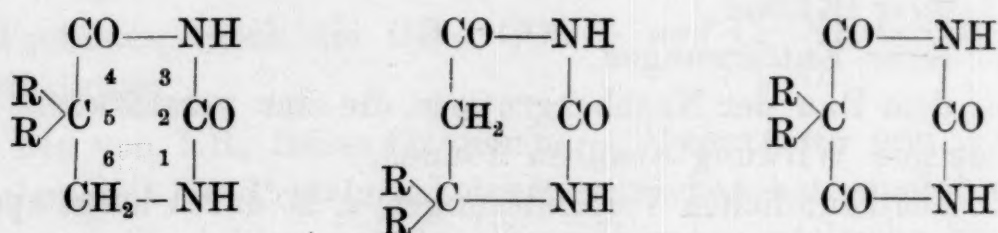
Von

E. PHILIPPI, F. HENDGEN und F. HERNLER

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 17. 8. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 10. 1936)

Wenn man die Formel geminal substituierter Dihydrouracile betrachtet, so fällt sofort die strukturelle Ähnlichkeit mit der Veronal-Reihe auf:



Während aber beim Veronaltypus nur die 5,5-Stellung geminale Substitution zuläßt, kommen beim Dihydrouracil zwei Möglichkeiten, nämlich die 5,5- und die 6,6-Substitution in Betracht. Verbindungen des 5,5-Typus hat sich nun kürzlich MERCK (Darmstadt)¹ schützen lassen, wobei der Patentanspruch dadurch gekennzeichnet ist, daß man „am α -C-Atom disubstituierte β -Aminosäuren oder deren in der COOH-Gruppe veresterte oder amidierte Derivv. nach Kondensation mit Kohlen- oder Cyansäure-derivv. durch Ringschluß, gegebenenfalls unter Anwendung von Kondensationsmitteln, entweder unmittelbar oder über Zwischenprodd. in die entsprechenden Hydrouracile überführt“.

Die Grundlage des MERCKschen Verfahrens bilden also in α -Stellung disubstituierte β -Aminosäuren, die, wenn auch nicht gerade leicht, über die entsprechenden Cyanderivate zugänglich sind.

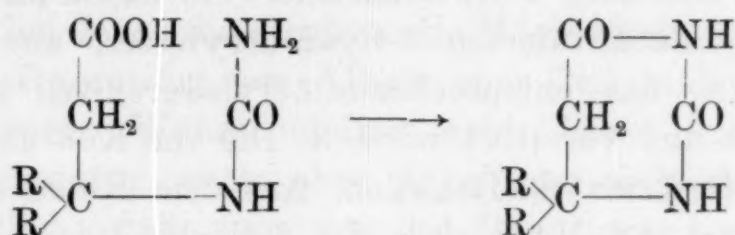
Wir haben nun versucht, 6,6-substituierte Dihydrouracile darzustellen, wobei wir von den viel schwerer zugänglichen β , β -disubstituierten β -Aminosäuren oder ihren Derivaten ausgehen mußten. Wenn wir auch unser Ziel, nämlich die 6,6-substituierten Dihydrouracile, nur in einigen Fällen und in schlechter Aus-

¹ D. R. P. 606.349 und 607.116 (Chem. Zbl. 1935, I, 2047).

beute erreichten, so wollen wir doch unsere bisherigen Versuche veröffentlichen, weil sich hinsichtlich der Zwischenprodukte, nämlich β -disubstituierter Hydracrylsäure-ester, Acrylsäure-ester, β -Chlorpropionsäure-ester und β -Aminopropionsäuren einiges Neue ergeben hat.

Grundsätzlich kommen für die Darstellung 6,6-substituierter Dihydrouracile folgende Wege in Betracht:

1. Der Weg über β -disubstituierte β -Ureïdopropionsäuren oder -ester mit Ringschluß unter Abspaltung von Wasser oder Alkohol:



Derartige Ureïdoverbb. sind darstellbar: a) durch Addition von Harnstoff an β -disubstituierte Acrylester, b) aus β -disubstituierten β -Aminopropionsäuren mit Kaliumcyanat, wobei die Aminosäuren wieder durch Addition von Ammoniak oder Hydroxylamin an β -disubstituierte Acrylester gewonnen werden können. Die Methode läuft also schließlich auf die Anlagerung von Harnstoff, Ammoniak oder Hydroxylamin an Acrylester hinaus.

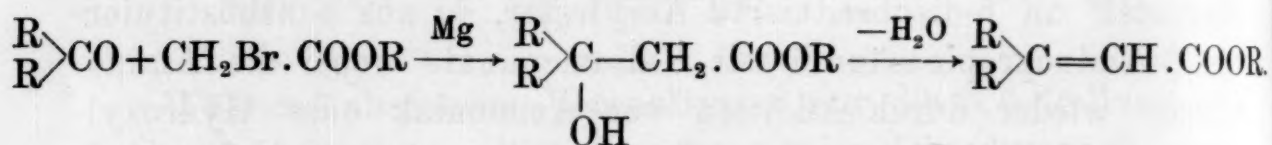
2. Ein zweiter Weg wäre über die Säureureïde möglich, wobei die Darstellung von β -disubstituierten Acrylsäure-ureïden mit nachfolgender innerer Addition (Ringschluß), oder von β -Oxy-, β -Halogen-, β -Amino-säureureïden mit nachfolgender Wasser-, Halogenwasserstoff- oder Ammoniakabspaltung in Betracht käme. Also gewissermaßen eine Umkehrung des Ringschlusses gegenüber dem Weg 1 oder eine Übertragung der Hydantoinsynthese auf den Sechsring.

3. Eine Abänderung der Hydrouracilsynthese von WEIDEL und ROITHNER², in der Art, daß unsymm. disubstituiertes Bernsteinsäurediamid dem HOFMANNschen Abbau unter solchen Bedingungen unterworfen würde, daß nur eine Amidogruppe abgebaut wird. Dabei könnte wie beim Succinamid Isomerisierung und Ringschluß eintreten. Diese Methode hat aber von vornherein den Nachteil, daß man nicht weiß, welche von den beiden Ami-

² Mh. Chem. 17 (1896) 174.

dogruppen abgebaut wird und ob 5,5- oder 6,6-disubstituierte Hydrouracile entstehen.

Wir entschlossen uns für den Weg 1, also über die Anlagerung von Harnstoff, Ammoniak oder Hydroxylamin an Acrylester. Auch hier gab es genügend Schwierigkeiten, sind doch β -disubstituierte Acrylester nicht leicht zugänglich. Wieder stehen drei Wege zur Verfügung: 1. die Methode von FICHTER und Mitarbeitern³ auf Grundlage einer Malonester-synthese. Vorversuche, die wir anstellten, verliefen wenig verlockend, was in Anbetracht der Länge des Weges nicht verwunderlich war. 2. Der Weg von GARDNER und HAWORTH⁴. Er kondensiert ein Keton mit Cyanessigester zum β -disubstituierten α -Cyan-acrylester, aus dem durch CO_2 -Abspaltung das entsprechende Acrylsäurenitril entsteht, das dann verseift und verestert wird. 3. Die von KON und LINSTEAD⁵ abgeänderte Reformatzki-Reaktion. Aus dem Keton entsteht mit Bromessigester und Magnesium der β -disubstituierte Hydracrylester, aus dem dann Wasser abgespalten wird:



Hier geht wenigstens die erste Stufe, die Darstellung der Hydracrylsäure-ester, recht glatt, was auch den Literaturangaben entspricht und konnte von uns an den bereits bekannten Äthylestern der β, β -Methyl-äthyl-, Diäthyl- und Methyl-propyl-hydracrylsäure sowie den bisher noch nicht beschriebenen entsprechenden drei Methyl-estern mit Ausbeuten von etwa 60% und darüber verwirklicht werden. Ein kleiner Unterschied in der Darstellung der verschiedenen Oxy-ester konnte insofern festgestellt werden, als Bromessigsäure-methylester im allgemeinen schwerer mit den Ketonen und Magnesium in Reaktion zu bringen ist als Bromessigsäure-äthylester. Hat die Reaktion aber einmal eingesetzt, so geht sie ebenso glatt und mit annähernd gleichen Ausbeuten vor sich wie die Reaktion mit dem Äthylester.

Auf Schwierigkeiten stießen wir im zweiten Reaktionsabschnitt, nämlich beim Übergang der Oxyester zu den β -disubstituierten Acrylestern. Hier gingen wir am Beginn unserer Arbeit

³ Ber. dtsch. chem. Ges. 42 (1909) 4712.

⁴ J. chem. Soc. London 95 (1909) 1955.

⁵ J. chem. Soc. London 127 (1925) 616.

den Weg der Wasserabspaltung, für die wir nach einigen Vorversuchen ein Gemisch gleicher Gewichtsteile Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid benützten. Die Ausbeuten an Acrylestern nach diesem Verfahren stiegen aber nicht über 40 % und die Siedepunkte (die übrigens, soweit bekannt, auch in der Literatur recht verschieden angegeben werden) schwankten innerhalb eines Temperaturbereiches von etwa 5° C. Es mußte daher angenommen werden, daß die nach diesem Verfahren dargestellten Acrylester keine reinen Stoffe sind, sondern daß Gemische der Isomeren, α - β - und β - γ -ungesättigte Ester, vorliegen. Aus den Versuchen von KON und LINSTED (s. o.) geht hervor, daß β -substituierte Acrylester, bei denen die strukturelle Möglichkeit hierzu gegeben ist, sich in Gegenwart von Alkali zum Teil in β - γ -ungesättigte Ester umlagern. Wahrscheinlich geht diese Umlagerung bei höherer Temperatur auch ohne Alkali vor sich und so scheint es verständlich, daß man aus den Oxyestern nach 6—8stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid (also bei etwa 140°) keine reinen, einheitlichen Acrylester erhält. Eine Ausnahme, auch in dieser Hinsicht, bildet die β , β -Dimethyl-acrylsäure, bei der keine Wanderung der Doppelbindung zu befürchten ist und die man auf einem anderen Weg leicht darstellen kann.

Einen wesentlichen Fortschritt bedeutete es deshalb, als wir in einem späteren Zeitpunkt unserer Versuche eine neue Methode fanden, die auch Acrylester von wesentlich konstanterem Sdp. lieferte. Diese Methode bestand in dem Umweg über die β -Chlorester, die mit alkoholischen Ammoniak leicht und vollständig Chlorwasserstoff abspalteten. Also: Hydracrylester \rightarrow Chlorpropionester \rightarrow Acrylester. Auf diesem Wege (nähere Angaben sind im Versuchsteil enthalten) stellten wir sowohl die Methyl- wie die Äthyl-ester der β -Methyl-äthyl-, β -Diäthyl- und β -Methylpropyl- β -chlor-propionsäure wie auch die Ester der entsprechenden Acrylsäuren dar. Die Ausbeuten an Chlorestern betrugen meist etwa 60 %, die an Acrylestern (auf Chlorester berechnet) 80—90 %. Die Sdp. der Acrylester lagen im Gegensatz zu den nach der Wasserabspaltungsmethode dargestellten recht konstant.

Eine Ausnahme von obigem Darstellungsverfahren bildete nur der β , β -Dimethylacrylsäure-ester, der sich — wie bereits bekannt — viel bequemer aus dem käuflichen α -Brom-isovaleryl-bromid durch Veresterung und Bromwasserstoffabspaltung darstellen läßt. Hierbei erwies es sich als vorteilhaft, die HBr-Abspaltung durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Diäthyl-

anilin⁶ und hierauf mit Chinolin⁷ vorzunehmen. Die Ausbeute an reinem Acrylester betrug dann, vom Bromid aus gerechnet, etwa 55 % d. Th.

Damit war der erste Abschnitt unserer Arbeit im Sinne des eingangs angeführten Weges 1 durch die Bereitstellung verschiedener β -disubstituierter Acrylester, wenn auch nicht mit glänzenden, so doch erträglichen Ausbeuten gelöst und wir wandten uns dem zweiten Teile zu, nämlich dem Studium der Anlagerung von Harnstoff, Ammoniak und Hydroxylamin an obige Acrylester mit dem weiteren Ziele eines Ringschlusses zu den 6,6-substituierten Dihydrouracilen.

Wir mußten bald erkennen, daß die Anlagerung von Harnstoff nur beim β,β -Dimethyl-acrylester stattfindet. Hier bekamen wir bei Anwendung der von dem einen von uns schon früher beschriebenen Methode⁸ schließlich das gewünschte 6,6-Dimethyl-dihydrouracil in einer Ausbeute von höchstens 31 %. Dagegen blieben alle Versuche, Harnstoff an β,β -Methyl-äthyl-, β,β -Di-äthyl- und β,β -Methyl-propyl-acrylsäure-äthyl-ester anzulagern, erfolglos. Bei Kondensationen, die bei Temperaturen unter 120° versucht wurden, konnten die Acrylester nahezu vollständig zurückgewonnen werden, bei höheren Temperaturen entstanden Schmierer, aus denen keine einheitlichen Stoffe zu gewinnen waren. Es hat also den Anschein, daß β,β -Substitution die Anlagerung von Harnstoff erschwert, sofern die Substituenten Methylgruppen sind, verunmöglicht, wenn es sich um schwerere Gruppen (Äthyl- oder Propyl-) handelt.

Die Anlagerung von Ammoniak studierten wir nur beim β,β -Diäthyl-acrylsäure-äthyl-ester, und zwar deshalb, weil wir bald erkannten, daß sich der Reaktionsverlauf für unsere Ziele nicht eignet. Als wir nämlich alkoholisches Ammoniak bei etwa 140° anwandten, bekamen wir 57 % des schon von KON und LINSTEAD beschriebenen Amides der β -Äthyl- β -pentensäure (also Wanderung der Doppelbindung in β - γ -Stellung), nur etwa 10 % des β -Diäthyl- β -amino-propionesters und 28 % unveränderten Acrylester zurück. Also war die Reaktion nur zu 10 % in dem von uns gewünschten Sinne der Anlagerung von Ammoniak an die Doppelbindung verlaufen. Reines, verflüssigtes Ammoniak ergab aber bei 6wöchiger Einwirkung bei Zimmertemperatur etwa

⁶ WEINIG, Liebigs Ann. Chem. 280 (1894) 253.

⁷ PERKIN, J. chem. Soc. London 69 (1888) 1471.

⁸ PHILIPPI und SPENNER, Mh. Chem. 36 (1915) 107.

45 % β -Diäthyl-acrylsäure-amid und ebensoviel unveränderten Ester zurück, also überhaupt keine faßbare Ammoniakaddition an die Doppelbindung. Es zeigte sich also, daß doppelte β -Substitution bei den Acrylestern nicht nur die Harnstoffaddition, sondern auch die Ammoniaklagerung behindert.

Gestützt auf die schönen Untersuchungen von POSNER⁹ setzten wir unsere Hoffnung auf die anscheinend besser gehende Anlagerung von Hydroxylamin, wobei wir uns noch die Beobachtung POSNERS zunutze machten, daß bei überschüssigem Hydroxylamin nicht nur der Ester verseift, sondern auch die Oxamin-Gruppe zur Aminogruppe reduziert wird, also schließlich die von uns gesuchten β -disubstituierten β -Aminopropionsäuren entstehen. Tatsächlich kamen wir so auch, allerdings nur mit knapp 30 % iger Ausbeute für die Anlagerungsstufe, zum Ziele. Diese schlechte Ausbeute schreiben wir dem Umstande zu, daß sich die Reindarstellung der Aminosäuren ausgesprochen schwierig gestaltete. Sie fallen mit Äther aus der alkoholischen Lösung trotz ihrer hohen Schmp. ölig aus und kristallisieren nur sehr träge. Außerdem konnten wir kein geeignetes Lösungsmittel zum Umkristallisieren finden und mußten daher durch oftmaliges Umfällen aus Alkohol-Äther reinigen, wobei sich die ja nur in geringer Menge vorhandene Asche zäh mitschleppt. Zusammenfassend mußten wir aber doch erkennen, daß dieser Weg der Hydroxylamin-Anlagerung noch von allen von uns versuchten Methoden der beste war.

Zur besseren Charakterisierung wurde aus der β, β -Diäthyl- β -amino-propionsäure nach der PAALschen Methode¹⁰ mit Phenylisocyanat die β, β -Diäthyl- β -phenylureido-propionsäure dargestellt.

Nun schritten wir zum letzten Abschnitt unserer Arbeit, nämlich zur Darstellung der 6,6-disubstituierten Hydrouracile. Das 6,6-Dimethyl-dihydrouracil bildet, wie bereits erwähnt, insofern eine Ausnahme, als es durch direkte Anlagerung von Harnstoff an die β, β -Dimethyl-acrylsäure gewonnen werden kann. Es ist das weitaus stabilste und daher am besten zugängliche Glied unserer Körperklasse.

Das 6,6-Diäthyl- und das 6,6-Methyl-propyl-dihydrouracil konnten wir, allerdings nur in sehr schlechten Ausbeuten, mit Kaliumcyanat darstellen. Zu diesem Zwecke wurden die entsprechenden Aminosäuren in wenig Wasser gelöst und mit einer

⁹ POSNER, Liebigs Ann. Chem. 389 (1912) 1; Ber. dtsch. chem. Ges. 36 (1903) 4305.

¹⁰ PAAL, Ber. dtsch. chem. Ges. 27 (1894) 974.

Die derzeit nur schwer und in schlechter Ausbeute zugänglichen, in 6-Stellung geminal dialkylierten Dihydrouracile sind recht unbeständige Stoffe, die sich bereits bei milden Eingriffen unter Ringsprengung zu β -Aminosäuren zersetzen. Es mag dies seinen Grund darin haben, daß die Alkyle hier an einem C-Atom sitzen, das seinerseits wieder an ein C- und ein N-Atom gebunden ist, während bei 5-Stellung das die Alkylgruppen tragende C-Atom, wie beim Veronal, beiderseitig an Kohlenstoff gebunden ist.

Im Verlaufe unserer Arbeit wurden folgende Stoffe, die unseres Wissens in der Literatur noch nicht beschrieben sind, neu dargestellt und seien hier mit ihren Sdp. (unkorr.) kurz zusammengestellt:

- β, β -Methyl-äthyl-hydracrylsäure-methylester, Sdp. 10 mm 67°;
- β, β -Diäthyl-hydracrylsäure-methylester, Sdp. 11 mm 80°;
- β, β -Methyl-propyl-hydracrylsäure-methylester, Sdp. 12 mm 81°;
- β, β -Methyl-äthyl- β -chlorpropionsäure-methylester, Sdp. 16 mm 48°;
- β, β -Diäthyl- β -chlorpropionsäure-methylester, Sdp. 11 mm 58°;
- β, β -Methyl-propyl- β -chlorpropionsäure-methylester, Sdp. 13 mm 59°;
- β, β -Methyl-äthyl- β -chlorpropionsäure-äthylester, Sdp. 14 mm 54°;
- β, β -Diäthyl- β -chlorpropionsäure-äthylester, Sdp. 12 mm 68°;
- β, β -Methyl-propyl- β -chlorpropionsäure-äthylester, Sdp. 11 mm 67°;
- β, β -Methyl-äthyl-acrylsäure-methylester, Sdp. 11 mm 49.5°;
- β, β -Diäthyl-acrylsäure-methylester, Sdp. 11 mm 57°;
- β, β -Methyl-propyl-acrylsäure-methylester, Sdp. 12 mm 57°;
- β, β -Diäthyl- β -amino-propionsäure-äthylester, Sdp. 13 mm 96°;
- β, β -Diäthyl- β -aminopropionsäure, Schmp. 184°;
- β, β -Methyl-propyl- β -aminopropionsäure, Schmp. 187°;
- β, β -Diäthyl- β -phenyl-ureido-propionsäure, Schmp. 145°;
- 4,4-Dimethyl-di-hydrouracil, Schmp. 202°;
- 4,4-Diäthyl-di-hydrouracil, Schmp. 188°;
- 4,4-Methyl-propyl-di-hydrouracil, Schmp. 191°.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung der β, β -Dialkyl- β -oxy-propionsäure-ester.

(Hydracrylsäure-ester).

$\frac{3}{4}$ Mol Bromessigester (125 g Brom-essigsäure-äthyl-ester bzw. 115 g Brom-essigsäure-methyl-ester), 22 g Magnesium, $\frac{3}{4}$ Mol Keton + 10 % Überschuß und 300 cm³ abs. Benzol werden zusammen auf dem Wasserbad oder auch über dem Drahtnetz bis

zum Beginn der Reaktion erhitzt. Dann wird die Reaktion durch zeitweiliges Eintauchen in Eiswasser gemäßigt und innerhalb von 2 Stunden durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wird mit Eis und konz. Schwefelsäure zersetzt, die Benzollösung abgetrennt und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols wird der Oxyester im Vakuum destilliert.

Die Oxyester sind farb- und geruchlose Flüssigkeiten und lösen sich in Alkohol, Äther, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. Mit Wasser sind sie nicht mischbar.

1. β, β -Methyl-äthyl-hydracrylsäure-methyl-ester: Sdp. 10 mm 67°. Ausbeute 58—60%.

3'736 mg Subst.: 7'913 mg CO₂, 3'163 mg H₂O.

C₇H₁₄O₃. Ber. C 57'49, H 9'66.

Gef. „ 57'77, „ 9'47.

2. β, β -Diäthyl-hydracrylsäure-methyl-ester: Sdp. 11 mm 80°. Ausbeute 59%.

5'041 mg Subst.: 11'131 mg CO₂, 4'420 mg H₂O.

C₈H₁₆O₃. Ber. C 59'95, H 10'07.

Gef. „ 60'22, „ 9'81.

3. β, β -Methyl-propyl-hydracrylsäure-methyl-ester: Sdp. 12 mm 81°. Ausbeute 60%.

5'067 mg Subst.: 11'185 mg CO₂, 4'428 mg H₂O.

C₈H₁₆O₃. Ber. C 59'95, H 10'07.

Gef. „ 60'20, „ 9'78.

II. Darstellung der β, β -Dialkyl- β -chlorpropionsäure-ester.

52 g Phosphorpentachlorid werden in 100 g Tetrachlorkohlenstoff aufgeschlämmt und aus einem Tropftrichter eine Mischung von $\frac{1}{4}$ Mol des Oxyesters und der gleichen Gewichtsmenge Tetrachlorkohlenstoff zugegeben. Dabei setzt zu Beginn des Eintropfens die Reaktion ein und wird langsam durch Zugabe der Oxyesterlösung bei gleichzeitiger Kühlung durchgeführt. Dann wird der Tetrachlorkohlenstoff und das entstandene Phosphoroxychlorid bei möglichst tiefer Temperatur (nicht über 35°) im Vakuum abdestilliert und die Chloreste durch Vakuumdestillation gereinigt. Führt man die Reaktion bei stärkerer Konzentration oder auch bei höherer Temperatur durch, so tritt Dunkelfärbung und teilweise Zersetzung des Chloresters durch Chlorwasserstoffabspaltung ein. Man isoliert dann, da die Sdp. der Chloreste und Acrylester sehr nahe beieinanderliegen, keinen reinen Chloreste, sondern ein Gemisch mit Acrylester.

Die Chloreste sind meist etwas gelblich gefärbte, sehr stechend riechende Flüssigkeiten und lösen sich in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Alkohol und

Äther. Mit Wasser zersetzen sie sich unter starker Selbsterwärmung zu einem Gemisch von Oxyester und Acrylester. Sie lassen sich im Vakuum unzersetzt destillieren. Bei Destillation unter gewöhnlichem Druck gehen sie unter Chlorwasserstoffabspaltung zum Großteil in Acrylester über. Sie verfärben sich nach längerem Aufbewahren bereits bei gewöhnlicher Temperatur.

1. β, β -Methyl-äthyl- β -chlorpropionsäure-methyl-ester: Sdp. 16 mm 48°. Ausbeute 42%.

0.4400 g Subst.: 0.3908 g AgCl.
 $C_7H_{13}O_2Cl$. Ber. Cl 21.54
 Gef. „ 21.97.

2. β, β -Diäthyl- β -chlorpropionsäure-methyl-ester: Sdp. 11 mm 58°. Ausbeute 59%.

0.3536 g Subst.: 0.2816 g AgCl.
 $C_8H_{15}O_2Cl$. Ber. Cl 19.86.
 Gef. „ 19.70.

3. β, β -Methyl-propyl- β -chlorpropionsäure-methyl-ester: Sdp. 13 mm 59°. Ausbeute 60%.

0.3346 g Subst.: 0.2649 g AgCl.
 $C_8H_{15}O_2Cl$. Ber. Cl 19.86.
 Gef. „ 19.58.

4. β, β -Methyl-äthyl- β -chlorpropionsäure-äthyl-ester: Sdp. 14 mm 54°. Ausbeute 48%.

0.4453 g Subst.: 0.3617 g AgCl.
 $C_8H_{15}O_2Cl$. Ber. Cl 19.86.
 Gef. „ 20.09.

5. β, β -Diäthyl- β -chlorpropionsäure-äthyl-ester: Sdp. 12 mm 68°. Ausbeute 62%.

0.3067 g Subst.: 0.2192 g AgCl.
 $C_9H_{17}O_2Cl$. Ber. Cl 18.41.
 Gef. „ 17.68.

6. β, β -Methyl-propyl- β -chlorpropionsäure-äthyl-ester: Sdp. 11 mm 67°. Ausbeute 62%.

0.3236 g Subst.: 0.2305 g AgCl.
 $C_9H_{17}O_2Cl$. Ber. Cl 18.41.
 Gef. „ 17.62.

III. Darstellung der β, β -Dialkyl-acryl-ester.

Ein Teil Chlorester wird in 3 Teilen abs. Alkohol gelöst, die Lösung in einer Kältemischung gut gekühlt und dazu in kleinen Anteilen eine gekühlte 10%ige, alkoholische Ammoniaklösung in ungefähr 20%igem Überschuß gegeben. Die Mischung läßt man dann noch einige Stunden unter Kühlung oder über Nacht im Eisschrank stehen. Dann wird das ausgefallene Ammon-

chlorid abfiltriert, aus der Lösung das überschüssige Ammoniak und der Alkohol unterhalb 35° im Vakuum abdestilliert und die Acrylester im Vakuum destilliert.

Sie sind farblose, angenehm riechende Flüssigkeiten, löslich in organischen Lösungsmitteln und nicht mit Wasser mischbar.

1. β,β -Methyl-äthyl-acrylsäure-methyl-ester: Sdp. 11 mm 49°5'. Ausbeute 80%.

4'081 mg Subst.: 9'860 mg CO₂, 3'356 mg H₂O.

C₇H₁₂O₂. Ber. C 65'57, H 9'45.

Gef. „ 65'89, „ 9'20.

2. β,β -Diäthyl-acrylsäure-methyl-ester: Sdp. 11 mm 57°. Ausbeute 87%.

4'845 mg Subst.: 11'985 mg CO₂, 4'255 mg H₂O.

C₈H₁₄O₂. Ber. C 67'55, H 9'93.

Gef. „ 67'31, „ 9'83.

3. β,β -Methyl-propyl-acrylsäure-methyl-ester: Sdp. 12 mm 57°. Ausbeute 90%.

5'331 mg Subst.: 13'161 mg CO₂, 4'631 mg H₂O.

C₈H₁₄O₂. Ber. C 67'55, H 9'93.

Gef. „ 67'33, „ 9'72.

4. β,β -Methyl-äthyl-acrylsäure-äthyl-ester: Sdp. 11 mm 55°. Ausbeute 83%.

5'760 mg Subst.: 14'197 mg CO₂, 4'978 mg H₂O.

C₈H₁₄O₂. Ber. C 67'55, H 9'93.

Gef. „ 67'22, „ 9'67.

5. β,β -Diäthyl-acrylsäure-äthyl-ester: Sdp. 11 mm 66°. Ausbeute ca. 90%.

4'772 mg Subst.: 12'152 mg CO₂, 4'299 mg H₂O.

C₉H₁₆O₂. Ber. C 69'17, H 10'33.

Gef. „ 69'45, „ 10'08.

6. β,β -Methyl-propyl-acrylsäure-äthyl-ester: Sdp. 11 mm 66°. Ausbeute 95–96%.

3'989 mg Subst.: 10'082 mg CO₂, 3'583 mg H₂O.

C₉H₁₆O₂. Ber. C 69'17, H 10'33.

Gef. „ 68'93, „ 10'05.

Addition von Harnstoff an Dimethyl-acrylsäure-äthyl-ester.

Darstellung von 4,4-Dimethyl-dihydrouracil.

4 g Dimethyl-acrylsäure-äthyl-ester, 4 g Harnstoff und 10 cm³ abs. Alkohol werden im Bombenrohr 12 Stunden lang auf 150° erhitzt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden dann abgesaugt und mit 50% igem Alkohol gewaschen, aus abs. Alkohol umkristallisiert und im Vakuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Das 4,4-Dimethyl-dihydrouracil ist eine weiße, blättchenförmige Substanz vom Schmp. 202°. Es ist unlöslich in Äther, Petroläther, Aceton und Benzol

sehr schwer löslich in Wasser und in Alkohol in der Hitze im Verhältnis 1:10, in der Kälte schwer löslich.

Ausbeute 1.5 g = 31 % der Theorie.

4.488 mg Subst.: 8.321 mg CO₂, 2.817 mg H₂O. — 5.129 mg Subst.: 0.936 cm³ N₂ (713 mm 19°).

C₆H₁₀O₂N₂. Ber. C 50.67, H 7.09, N 19.72.
Gef. „ 50.57, „ 7.02, „ 20.01.

Addition von Ammoniak an Diäthyl-acrylsäure-äthyl-ester.

1. Darstellung des β-Äthyl-β-pentensäure-amids.

7 g Diäthyl-acrylsäure-äthyl-ester werden im Bombenrohr mit der doppelten Menge kalt gesättigter, alkoholischer Ammoniaklösung ungefähr 50 Stunden auf 135—145° erhitzt. Dann wird der Alkohol und das überschüssige Ammoniak aus einem Wasserbad bis maximal 45° im Vakuum abdestilliert, der Rest mit der doppelten Menge Petroläther versetzt, gekühlt und das ausgeschiedene Amid abfiltriert. Es kann auch aus Petroläther umkristallisiert werden.

Schmp. 115°. Ausbeute 3.2 g = 75 %.

3.752 mg Subst.: 9.108 mg CO₂, 3.278 mg H₂O. — 3.830 mg Subst.: 0.379 cm³ N₂ (718 mm 17°).

C₇H₁₃ON. Ber. C 66.08, H 10.31, N 11.02.
Gef. „ 66.20, „ 9.78, „ 11.04.

2. Darstellung des β-Diäthyl-β-amino-propionsäure-äthyl-esters.

In die vom Amid befreite Petrolätherlösung wird bis zur Sättigung HCl-Gas eingeleitet. Dabei fällt der salzsaure Aminoester aus. Er wird abfiltriert, in wenig Wasser gelöst, mit Petroläther abgeschichtet und mit 30% iger wäßriger Natronlauge neutralisiert. Dann wird die Petrolätherschicht abgetrennt, der wäßrige Teil noch dreimal mit Petroläther extrahiert und die vereinten Petrolätherlösungen mit Natriumsulfat getrocknet. Durch Vakuumdestillation wird der Aminoester isoliert.

Sdp. 13 mm 96°. Ausbeute 0.8 g = 10 %.

2.868 mg Subst.: 6.758 mg CO₂, 2.803 mg H₂O. — 5.263 mg Subst.: 0.390 cm³ N₂ (709 mm 19°).

C₉H₁₉O₂N. Ber. C 62.37, H 11.06, N 8.09.
Gef. „ 64.26, „ 10.94, „ 8.08.

(Wahrscheinlich war der zur Analyse gebrachte Ester mit einem Teil Acrylester verunreinigt.)

3. Darstellung des β-Diäthyl-acrylsäure-amids.

20 g Diäthyl-acrylsäure-äthyl-ester werden mit dem doppelten Volumen flüssigen Ammoniaks in ein Bombenrohr eingeschmolzen und 6 Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Der Bombeninhalte wird dann mit der doppelten Menge Petroläther versetzt, das entstandene Amid abfiltriert und aus Petroläther umkristallisiert.

Schmp. 88°. Ausbeute 45%.

3'726 mg Sbst.: 9'044 mg CO₂, 3'351 mg H₂O.

C₇H₁₃ON. Ber. C 66'08, H 10'31, N 11'02.

Gef. „ 66'20, „ 10'06.

Addition von Hydroxylamin an β -disubstituierte Acrylester.

1. β,β -Diäthyl- β -amino-propionsäure.

15 g Diäthylacrylsäure-äthyl-ester werden mit 500 cm³ normal alkoholischer Hydroxylaminlösung 240 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wird aus dem Reaktionsgemisch der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit abs. Alkohol aufgenommen, und die Aminosäure mit Äther ausgefällt. Reinigung durch wiederholtes Lösen in abs. Alkohol und Ausfällen mit Äther.

Schmp. 184°. Ausbeute 4'5 g = 30% d. Th.

4'020 mg Sbst.: 8'348 mg CO₂, 3'775 mg H₂O, 0'008 mg Asche. — 5'492 mg Sbst.: 0'461 cm³ N₂ (719 mm, 19°).

C₇H₁₅O₂N. Ber. C 57'88, H 10'42, N 9'65.

Gef. „ 56'75, „ 10'53, „ 9'28.

2. β,β -Methyl-propyl-amino-propionsäure.

Darstellung ebenso wie bei 1. Schmp. 187°. Ausbeute ca. 30% d. Th.

3'611 mg Sbst.: 7'539 mg CO₂, 3'553 mg H₂O, 0'033 mg Asche. — 5'410 mg Sbst.: 0'458 cm³ N₂ (719 mm, 19°).

C₇H₁₅O₂N. Ber. C 57'88, H 10'42, N 9'65.

Gef. „ 57'46, „ 11'11, „ 9'36.

Darstellung der β,β -Diäthyl- β -(phenylureido)-propionsäure.

2 g Diäthyl-amino-propionsäure werden in 5'2 cm³ n/10 NaOH gelöst, in einer guten Kältemischung gekühlt und unter Umschütteln 2 g Phenylisocyanat tropfenweise zugegeben. Dann wird noch etwa eine Stunde gekühlt und 2 bis 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, vom ausgeschiedenen Diphenylharnstoff abfiltriert, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und die Phenylureidosäure abfiltriert.

Schmp. 145°. Ausbeute ca. 1'5 g = 60% d. Th. Löslich in verdünnten Alkalien und Ammoniak, schwer löslich in Wasser, umkristallisierbar aus Alkohol, unlöslich in Äther, Petroläther, Benzol.

5'088 mg Sbst.: 11'782 mg CO₂, 3'310 mg H₂O, 0'035 mg Asche. — 5'973 mg Sbst.: 0'5633 cm³ N₂ (713 mm, 16°).

C₁₄H₁₉O₃N₂. Ber. C 63'60, H 7'63, N 10'60.

Gef. „ 63'59, „ 7'33, „ 10'45.

Darstellung der Dihydrouracile.

1. 4,4-Diäthyl-dihydrouracil.

Die Aminosäure wird in wenig Wasser gelöst und mit einer konzentrierten Lösung der gleichen Menge Kaliumcyanat 2—2½ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten mit verdünnter alkohol. HCl-Lösung neutralisiert, im Vakuum zur Trockene gedampft, der Rückstand mit abs. Alkohol aufgenommen und das Dihydrouracil mit Äther ausgefällt.

Schmp. 188°. Ausbeute minimal.

3.179 mg Sbst.: 0.4694 cm³ N₂ (708 mm, 16°). — 0.339 mg Sbst.: 0.004 mg Asche.

C₆H₁₄O₂N₂. Ber. N 16.46.

Gef. „ 16.25.

2. 4,4-Methyl-propyl-dihydrouracil.

Darstellung wie oben. Schmp. 191°, Ausbeute ca. 5% d. Th.

5.053 mg Sbst.: 10.553 mg CO₂, 3.633 mg H₂O. — 6.329 mg Sbst.: 0.924 cm³ N₂ (710 mm, 18°).

C₆H₁₄O₂N₂. Ber. C 56.47, H 8.23, N 16.46.

Gef. „ 56.96, „ 8.05, „ 16.00.

Über eine neue Synthese des Chrysin und anderer Oxyflavone

Von

R. SEKA und G. PROSCHE

Aus dem Institute für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben

(Eingegangen am 21. 8. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 10. 1936)

KOSTANECKI und seine Mitarbeiter¹ haben eine Reihe von Synthesen der als Naturstoffe bedeutungsvollen Oxyflavone beschrieben, die über zahlreiche Zwischenstufen verlaufen. Die freien Hydroxylgruppen der Bausteine dieser Synthesen sind zu meist durch Verätherung geschützt; man stellt demnach bei diesen Synthesen die Äther der Oxyflavone her und muß am Ende der Synthese, wenn man zu den Oxyflavonen selbst gelangen will, die Äthergruppen durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure spalten.

J. ALLAN und R. ROBINSON haben im Jahre 1924 einen Weg zur Synthese der Oxyflavone aufgefunden, bei dem man die Verätherung der Hydroxylgruppen bei diesen Synthesen vermeidet². Dabei geht man von den entsprechenden Oxy-acetophenonen, z. B. vom Phloracetophenon aus, behandelt dieses Produkt in Gegenwart von Natriumbenzoat mit Benzoessäureanhydrid, gewinnt so das benzylierte Oxyflavon, aus dem man dann durch Verseifung leicht das entsprechende Oxyflavon, in diesem speziellen Beispiele das Chrysin erhalten kann. ROBINSON und seine Mitarbeiter haben an einer Reihe von Beispielen die Vielseitigkeit und Verwendbarkeit dieser ausgezeichneten und praktischen Methode bewiesen.

Mit der Erprobung neuer Möglichkeiten für die Synthese der Oxyflavone beschäftigt, war unser Bestreben darauf gerichtet,

¹ Z. B. Chrysin: T. EMILEWICZ, St. v. KOSTANECKI und J. TAMBOR, Ber. dtsch. chem. Ges. **32** (1899) 2448; 3,3',4'-Trioxy-flavon: St. v. KOSTANECKI und A. ROZYCKI, Ber. dtsch. chem. Ges. **34** (1901) 3721.

² J. ALLAN und R. ROBINSON, J. chem. Soc. London **125** (1924) 2192. Chrysin und 7-Oxyflavon: R. ROBINSON und KRISHNASAMI VENKATARAMAN, J. chem. Soc. London **1926**, 2344; 5-Oxyflavon: SHIGEHICO SUGASAWA, J. chem. Soc. London **1934**, 1483; 7,8-Dioxy-flavon: KRISHNASAMI VENKATARAMAN, J. chem. Soc. London **1929**, 2219 siehe auch WILSON BAKER, J. chem. Soc. London **1933**, 1381.

zu versuchen, Oxyflavone direkt aus den Phenolen und den entsprechenden ungesättigten Säurechloriden aufzubauen. Vielleicht könnte in gewissen Fällen damit die Synthese noch vereinfacht werden. Versuche, Flavonderivate aus den erwähnten Bausteinen aufzubauen, lagen bis jetzt nur bei den Oxyflavanonen (Dihydro-oxyflavonen), aber nicht bei den Oxyflavonen selbst vor³. Oxyflavone hingegen haben sowohl K. W. ROSENMUND und seine Mitarbeiter⁴, als auch beinahe gleichzeitig J. SHINODA und S. SATO⁵ mit Hilfe der FRIEDEL-CRAFTschen Synthese aufgebaut. Zu diesen Synthesen wurde jene Variation der Komponenten der FRIEDEL-CRAFTschen Reaktion verwendet, die zuerst von BEHN⁶ beschrieben wurde. Sie beruht im Wesentlichen auf der Erfahrung, daß in Gegenwart von Nitrobenzol Säurechloride mit freien Polyphenolen nach FRIEDEL-CRAFT unter Bildung der entsprechenden Ketone reagieren können. So zum Beispiel konnte aus der Aluminiumchlorid-Komplexverbindung des Phloroglucins und Zimtsäurechlorid in Gegenwart von Nitrobenzol das entsprechende 5,7-Dioxy-flavanon gewonnen werden, wobei sich als Zwischenprodukt dieser Synthese das entsprechende Chalkon gebildet haben dürfte. Diese Art der Flavanonsynthese ist außerordentlich variierbar. Neben anderen als Naturstoffe bedeutungsvollen Oxyflavanonen haben J. SHINODA und M. KAWAGOE⁷ die Synthese des Hesperetins (des 4' Methoxy-3',5,7-trioxyflavons) und J. SHINODA und S. SATO⁸ die Synthese des Homo-eriodictyols (des 3' Methoxy-4',5,7-trioxyflavons) beschrieben.

Da die Angaben der japanischen Forscher uns nur in Auszügen zugänglich waren, die die Arbeitsvorschriften nicht erkennen ließen, haben wir die Synthesen dieser beiden Natur-

³ Das Verfahren von S. RUHEMANN [Ber. dtsch. chem. Ges. **46** (1913) 2188] kann nur indirekt also auch hier wieder nur über die Äther Oxyflavone liefern, da aus den entsprechenden Natriumphenolaten und Phenylpropiolsäureester zuerst die β -Oxyarylzimtsäure hergestellt und mit dieser dann der Flavonringschluß durchgeführt wird.

⁴ K. W. ROSENMUND und M. ROSENMUND, Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928) 2608, siehe auch K. W. ROSENMUND und H. LOHFERT, Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928) 2601.

⁵ J. SHINODA und S. SATO, J. pharm. Soc. Japan **48** (1928) 109; Chem. Zbl. II **1928**, 1885.

⁶ BEHN, Chem. Zbl. I **1898**, 1223.

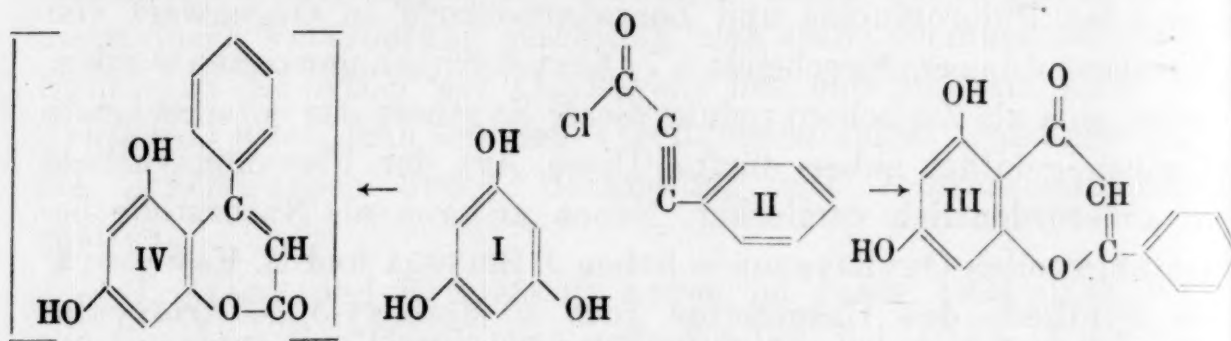
⁷ J. SHINODA und M. KAWAGOE, J. pharm. Soc. Japan **48** (1929) 119; Chem. Zbl. I **1929**, 245.

⁸ J. SHINODA und S. SATO, J. pharm. Soc. Japan **49** (1929) 7; Chem. Zbl. I **1929**, 1942.

stoffe wiederholt und dabei festgestellt, daß insbesondere die Reindarstellung des synth. Hesperetins Schwierigkeiten bereitete. Schließlich zeigte es sich, daß man dann am leichtesten zu kristallisierten Produkten kommt, wenn man die Rohprodukte vorsichtig im Hochvakuum sublimiert (Druck 0'003—0'005 mm Hg). Die genauen Arbeitsvorschriften für die Reinigung dieser Oxyflavone werden in einem Anhang, der dieser Untersuchung angeschlossen ist, mitgeteilt.

Die guten Erfahrungen bei der Synthese der Oxyflavanone nach dem durch BEHN und ROSENMUND bzw. SHINODA modifizierten FRIEDEL-CRAFTschen Verfahren haben uns zu Versuchen geführt, auch Oxyflavone z. B. das Chrysin aus Phenol und Säurechlorid nach dem modifizierten FRIEDEL-CRAFTschen Verfahren aufzubauen.

Aus dem Aluminiumchlorid-Komplex des Phloroglucins (I) und Phenyl-propionlsäure-chlorid (II) in Nitrobenzol konnte, wenn



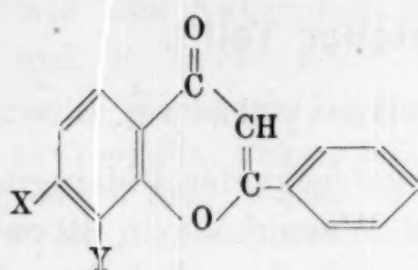
auch erst nach einem etwas schwierigeren Aufarbeitungsverfahren das Chrysin (das 5,7-Dioxy-flavon) III gewonnen werden. Prinzipiell könnte die Synthese natürlich auch in anderer Richtung etwa zur Bildung des 4-Phenyl-5,7-dioxy-cumarins IV führen; so haben z. B. E. FISCHER und OSMAN NOURI⁹ nachgewiesen, daß aus Zimtsäurenitril und Phloroglucin bei der HOESCHschen Synthese nicht das entsprechende Chalkon (bzw. Oxyflavanon), sondern das 4-Phenyl-5,7-dioxy-dihydro-cumarin entsteht.

Die Entscheidung über die Konstitution des isolierten Stoffes konnte hier deshalb leicht erfolgen, weil beide möglichen Reaktionsprodukte, das Dioxy-flavon und das Dioxy-phenyl-cumarin bekannt sind. Das Reaktionsprodukt stimmt sowohl im Schmelzpunkt, als auch in allen anderen Eigenschaften mit dem Chrysin überein.

Weitere Versuche andere Oxyflavone unter Benützung verschiedener Phenole und substituierter Phenyl-propionlsäure-chloride herzustellen, hatten bis jetzt nur in wenigen Fällen Erfolg.

⁹ E. FISCHER und O. NOURI, Ber. dtsch. chem. Ges. 50 (1917) 613.

So ergab Resorcin und Phenyl-propionlsäure-chlorid das 7-Oxy-flavon (V) und Pyrogallol und Phenyl-propionlsäure-chlorid das 7,8-Dioxy-flavon (VI).



V. X=OH Y=H
VI. X=OH Y=OH

Das aus Resorcin und Phenyl-propionlsäure-chlorid dargestellte Produkt stimmt im Schmelzpunkt und den anderen Eigenschaften mit dem bekannten 7-Oxy-flavon¹⁰ überein und unterscheidet sich vollkommen von den anderen möglichen Reaktionsprodukten, dem 5-Oxy-flavon¹¹ und dem 7-Oxy-4-phenyl-cumarin¹². Das aus Pyrogallol und Phenyl-propionlsäure-chlorid erhaltene Reaktionsprodukt ist sicher nicht identisch mit dem bei dieser Reaktion auch möglichen 7,8-Dioxy-4-phenyl-cumarin¹³. Mit Rücksicht auf die Lage des Schmelzpunktes und mit Rücksicht auf die chemischen Reaktionen ist anzunehmen, daß hier das 7,8-Dioxy-flavon¹⁴ vorliegt.

Kondensationsversuche von Phenyl-propionlsäure-chlorid mit Brenzkatechin bzw. mit Hydrochinon sind bis jetzt erfolglos verlaufen; andere Versuche, bei denen Phloroglucin mit 3,4-Dimethoxy-propionlsäure-chlorid bzw. mit 3,4-Dioxymethylen-phenyl-propionlsäure-chlorid kondensiert wurde, scheinen, worauf insbesondere die Farbreaktionen der Reaktionsprodukte hindeuten, zu Oxy-flavonen zu führen, doch konnte bei diesen Reaktionen die Reindarstellung der Flavone bis jetzt noch nicht erreicht werden.

In allen Fällen bereitet die Reindarstellung der sich bei diesen Reaktionen nur in geringen Mengen bildenden Flavone deshalb Schwierigkeiten, weil sich neben den Flavonen zahlreiche

¹⁰ T. EMILEWICZ und ST. V. KOSTANECKI, Ber. dtsch. chem. Ges. **31** (1898) 703; J. ALLAN und R. ROBINSON, J. chem. Soc. London **125** (1924) 2192; R. ROBINSON und KRISHNASAMI VENKATARAMAN, J. chem. Soc. London **1926**, 2344.

¹¹ SHIGEHICO SUGASAWA, J. chem. Soc. London **1934**, 1483.

¹² H. Y. PECHMANN und C. DUISBERG, Ber. dtsch. chem. Ges. **16** (1883) 2126.

¹³ ST. V. KOSTANECKI und C. WEBER, Ber. dtsch. chem. Ges. **26** (1893) 2906; F. W. CANTER, A. R. MARTIN und A. ROBERTSON, J. chem. Soc. London **1931**, 1877.

¹⁴ WILSON BAKER, J. chem. Soc. London **1933**, 1388; KRISHNASAMI VENKATARAMAN, J. chem. Soc. London **1929**, 2219.

Nebenprodukte bilden, deren nähere Beschreibung erst dann erfolgen soll, wenn die Trennung und Konstitutionsaufklärung abgeschlossen ist.

Experimenteller Teil¹⁵.

Chrysin (5, 7-Dioxy-flavon).

2·4 g im Vakuum bei 120° getrocknetes Phloroglucin wurden durch schwaches Erwärmen am Wasserbade in 40 cm³ frisch destilliertem Nitrobenzol gelöst, nach dem Erkalten 7·5 g feinst pulverisiertes Aluminiumchlorid zugesetzt und durch neuerliches Erwärmen die Phloroglucin-Aluminiumchlorid-Komplexverbindung hergestellt. Nach vollständigem Erkalten wurde zu dieser Lösung bei Feuchtigkeitsabschluß und Kühlung (Eis-Kochsalz-Kältemischung) 3·12 g Phenyl-propionsäure-chlorid, das in 30 cm³ Nitrobenzol gelöst war, unter ständigem Rühren tropfenweise zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann noch 14 Tage unter Feuchtigkeitsabschluß bei Zimmertemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wurde die braunschwarze, sehr viskose Lösung auf Eis gegossen, zur Zerlegung der Aluminiumverbindungen mit Salzsäure deutlich angesäuert und das Nitrobenzol möglichst quantitativ mit Wasserdampf abdestilliert. Dabei schied sich aus der braunen Lösung ein braunschwarzes, sehr sprödes Harz ab, das fein pulverisiert und im Vakuumexsikator möglichst getrocknet wurde. Da eine direkte Aufarbeitung des Harzes unmöglich war, wurde es feinst pulverisiert im Hochvakuum (0·01 bis 0·03 mm Hg) fraktioniert sublimiert. Neben Nitrobenzol, unverändertem Phloroglucin und anderen bis 250° sublimierenden Stoffen, begann bei Sublimationstemperaturen zwischen 250—300° das Chrysin, wenn auch noch nicht ganz rein, aber doch kristallisiert aus dem Harz heraus zu sublimieren. Die weitere Reinigung des Sublimates erfolgte auf Grund der Beobachtung, daß das Chrysin in Benzol fast unlöslich ist, während ölige Nebenprodukte durch kurzes Aufkochen mit Benzol entfernt werden können. Das so gereinigte, in schwach gelben Täfelchen kristallisierende Präparat gibt bei weiterem Umkristallisieren aus ganz verdünntem Alkohol bei langsamem Abkühlen gelbliche Blättchen, bei rascherem Abkühlen feine gelbe Nadelchen. Noch schönere und größere Kristalle erhält man dann, wenn man das aus verdünntem Alkohol umkristallisierte Präparat noch einmal im Hoch-

¹⁵ Siehe Dissertationsarbeit GUSTAV PROSCHE, Graz.

vakuum sublimiert. Schmp. 274—275° (Schmp. nach den Angaben der Literatur¹⁶ 274°, 275°, Schmp. des 5, 7-Dioxy-4-phenyl-cumarins¹⁷ 234—235°). Das synthetische Chrysin zeigt dieselben Farbreaktionen, wie das Naturprodukt, insbesondere auch die von J. PICCARD und E. OPPENHEIM¹⁸ beschriebene charakteristische dunkel-orangerote Farbreaktion bei der Reduktion in Eisessig.

4.99 mg Subst.: 12.97 mg CO₂, 1.85 mg H₂O.

C₁₅H₁₀O₄. Ber. C 70.87, H 3.96.

Gef. „ 70.89, „ 4.14.

7-Oxy-flavon.

Die Reaktion nach FRIEDEL-CRAFT wurde genau so wie bei der Chrysin-synthese durchgeführt: aus 2.7 g Resorcin, gelöst in 40 cm³ frisch destilliertem Nitrobenzol und 9.6 g Aluminiumchlorid wurde die Aluminiumchlorid-Komplexverbindung hergestellt; unter Kühlung und Feuchtigkeitsabschluß wurde das Reaktionsgemisch nun tropfenweise unter dauerndem Rühren mit einer Lösung von 4 g Phenyl-propionssäure-chlorid in 30 cm³ Nitrobenzol versetzt. Die Reaktion lief nun 8 Stunden bei 0° und weitere 5 Tage bei Zimmertemperatur.

Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, mit Salzsäure deutlich angesäuert und das als Lösungsmittel angewandte Nitrobenzol möglichst quantitativ mit Wasserdampf abdestilliert. Das braunschwarze Harz wurde getrocknet und fein pulverisiert. Als sich eine direkte Hochvakuumsublimation des Harzes als unmöglich erwies, wurde es durch Extraktion mit Äther am Soxhlet in „Ätherlösliche“ und „Ätherunlösliche“ Bestandteile zerlegt. Die „ätherlöslichen“ Bestandteile des Harzes kristallisierten teilweise nach dem Verjagen des Äthers. Sie wurden nach guter Trocknung im Exsikkator sehr vorsichtig im Hochvakuum fraktioniert sublimiert. Nach den ersten beiden Fraktionen, gewonnen durch je dreistündiges Sublimieren bei 150° bzw. 200°, wurde durch fünfstündiges Sublimieren bei 250° neben öligen, lackartig erstarrenden Produkten, auch ein aus feinen, zu Drusen vereinigten Nadeln bestehendes Sublimat gewonnen. Durch Auskochen mit Benzol wurde das Sublimat von öligen Begleitstoffen befreit und durch nochmalige Hochvakuumsublimation, die aber wegen der Zersetzlichkeit des Präparates zwischen 220—225° erfolgen muß, das 7-Oxy-flavon in analysenreiner Form gewonnen. Schmp. 240.8° (Schmp. des 7-Oxy-flavons nach den Angaben der Literatur¹⁹ 240°, Schmp. des 5-Oxy-flavons¹¹ 156—157°, Schmp. des 7-Oxy-4-phenyl-cumarins¹² 244°). Auch die anderen Eigenschaften und Reaktionen des Reaktionsproduktes stimmen mit den Eigenschaften des 7-Oxy-flavons überein.

3.22 mg Subst.: 8.93 mg CO₂, 1.22 mg H₂O.

C₁₅H₁₀O₃. Ber. C 75.63, H 4.23.

Gef. „ 75.64, „ 4.24.

¹⁶ T. EMILEWICZ, ST. V. KOSTANECKI und J. TAMBOR, Ber. dtsch. chem. Ges. 32 (1899) 2448; R. ROBINSON und KRISHNASAMI VENKATARAMAN, J. chem. Soc. London 1926, 2344.

¹⁷ ST. V. KOSTANECKI und C. WEBER, Ber. dtsch. chem. Ges. 26 (1893) 2906.

¹⁸ J. PICCARD und E. OPPENHEIM, Helv. chim. Acta 6 (1923) 1009.

7,8-Dioxy-flavon.

Die FRIEDEL-CRAFTSche Synthese wurde genau so wie bei der Chrysinsynthese durchgeführt; wegen der Luftempfindlichkeit des Pyrogallols wurde während der ganzen Reaktion, die unter ständigem Rühren durchgeführt wurde, zur Fernhaltung des Luftsauerstoffes unter Wasserstoff gearbeitet. 3.8 g Pyrogallol in 40 cm³ Nitrobenzol gelöst ergaben mit 12 g Aluminiumchlorid die entsprechende Aluminiumchlorid-Komplexverbindung, die unter Feuchtigkeitsabschluß und Kühlung mit einer Lösung von 5 g Phenyl-propionsäure-chlorid in 40 cm³ Benzol tropfenweise versetzt wurde. Nach achttündigem Reagieren in der Kältemischung wurde das Reaktionsgemisch noch drei Tage bei Zimmertemperatur weiter gerührt. Nun wurde auf Eis gegossen, mit Salzsäure deutlich angesäuert und das als Lösungsmittel für die Reaktion verwendete Nitrobenzol möglichst quantitativ mit Wasserdampf abdestilliert.

Das nach der Wasserdampfdestillation zurückbleibende sehr spröde, fast schwarze Harz wurde nach dem Trocknen durch sehr langsames Erhitzen im Vakuum der Wasserstrahlpumpe auf Temperaturen zwischen 110–120° vom Nitrobenzol und anderen leichtflüchtigen Stoffen befreit, die sonst beim direkten Sublimieren das lästige Aufschäumen der Masse hervorrufen. Bei der nun folgenden Hochvakuumsublimation lag die das Oxyflavon enthaltende Fraktion bei Temperaturen zwischen 200 und 230°, doch muß bei größeren Mengen um die Ausbeute nicht zu verschlechtern bei etwas höheren Temperaturen, etwa 240–245° sublimiert werden. Das hat zur Folge, daß das Sublimat nicht mehr als kristalline Masse, sondern in der Wärme als gelbbraunes Öl anfällt, das nach dem Erkalten zu einer spröden, amorphen Masse erstarrt. Durch neuerliche Hochvakuumsublimation (0.003–0.005 mm Hg) bei einer 215° nicht überschreitenden Temperatur erhält man das Flavon kristallinisch. Weiteres Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol und nochmaliges Sublimieren im Hochvakuum ergaben analysenreines 7,8-Dioxy-flavon. Schmp. 240–241° (Schmp. des 7,8-Dioxy-flavons nach den Angaben der Literatur¹¹ 243° bzw. 246°, Schmp. des 7,8-Dioxy-4-phenyl-cumarins¹³ 190–192°.)

5.20 mg Subst.: 13.54 mg CO₂, 1.90 mg H₂O.

C₁₅H₁₀O₄. Ber. C 70.87, H 3.96.

Gef. „ 71.02, „ 4.08.

Anhang.

Reinigung des nat. Hesperetins (4'-Methoxy-3',5,7-trioxy-flavanons).

Das bei der Hydrolyse des Glukosides Hesperidin entstehende Aglukon, Hesperetin, läßt sich bei der Sublimation im Hochvakuum (0.005 mm Hg) dann als kristalline Masse gewinnen, wenn die Erwärmung die Temperatur von 205° nicht überschreitet. Bei höheren Temperaturen zersetzt sich das Hesperetin leicht unter Schmelzen und Braunwerden. Zur weiteren Reinigung wird das Sublimat in wenig Alkohol gelöst und heiß mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach dem Erkalten kristallisiert das Hesperetin in dünnen 6-seitigen, stark glänzenden Blättchen, die nach dem Trocknen im Vakuum bei 110° den Schmp. 232.8° zeigen.

4.31 mg Subst.: 10.08 mg CO₂, 1.84 mg H₂O.

C₁₆H₁₄O₆. Ber. C 63.56, H 4.67.

Gef. „ 63.79, „ 4.77.

Reinigung des synth. Hesperetins.

Die bei der Synthese des Hesperetins nach FRIEDEL-CRAFT bzw. nach J. SHINODA und M. KAWAGOME⁷ gewonnenen Reaktionsprodukte, waren nur sehr schwer zur Kristallisation zu bringen und gaben auch nicht scharf stimmende Analysen. Zur besseren Reinigung wurden deshalb die Rohprodukte im Hochvakuum (0'003—0'004 mm Hg) bei 205° nicht überschreitenden Temperaturen, im Wesentlichen zwischen 200—205° sublimiert. Das so gewonnene kristallinische Sublimat wurde zur weiteren Reinigung nochmals vorsichtig sublimiert und dann zweimal aus verdünnten Alkohol umgelöst. Es kristallisiert in sechsseitigen stark lichtbrechenden Blättchen Schmp. 233° (nach dem Trocknen im Vakuum bei 110°) (Schmp. des nat. Hesperetins 232'8°, Mischschmelzpunkt Schmp. 233° ohne Depression).

4'12 mg Sbst.: 9'59 mg CO₂, 1'75 mg H₂O.

4'33 mg Sbst.: 3'37 mg AgJ.

C₁₆H₁₄O₆. Ber. C 63'56, H 4'67, OCH₃ 10'27.

Gef. „ 63'48, „ 4'75, „ 10'29.

Reinigung des synth. Homoeriodictyols (3' Methoxy-4',5,7-trioxyflavanons).

Die FRIEDEL-CRAFTsche Synthese des Homoeriodictyols nach J. SHINODA und S. SATO⁸ führt leichter als die Hesperetinsynthese zu kristallisierten Stoffen. Auch das Homoeriodictyol ergab bei 190—195° langsam im Hochvakuum (0'003 bis 0'005 mm Hg) sublimiert ein aus Kristallnadeln bestehendes Sublimat. Höhere Sublimationstemperaturen führen zum Schmelzen bzw. zur Zersetzung des Sublimationsproduktes. Durch Umkristallisieren aus verdünnten Alkohol erhält man das Homoeriodictyol in langen, an der Seite angeschrägten, oft zu kleinen Rosetten angeordneten Blättchen. Schmp. 324° (nach dem Trocknen im Vakuum bei 110°). (Schmp. nat. Homoeriodictyols¹⁹ 223°).

4'22 mg Sbst.: 9'84 mg CO₂, 1'77 mg H₂O.

4'06 mg Sbst.: 3'14 mg AgJ.

C₁₆H₁₄O₆. Ber. C 63'56, H 4'67, OCH₃ 10'27.

Gef. „ 63'60, „ 4'69, „ 10'22.

¹⁹ G. MOSSLER, Liebigs Ann. Chem. 351 (1907) 233; Mh. Chem. 28 (1907) 1029; F. B. POWER und FR. TUTIN, J. chem. Soc. London 91 (1907) 887; Proc. chem. Soc. London 23 (1907) 243.

Enzymverteilung im Protoplasma

Von

H. HOLTER und K. LINDERSTRØM-LANG

Aus dem Carlsberg Laboratorium, Kopenhagen

Mit einer Figur im Text

(Eingegangen am 26. 8. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 10. 1936)

Im Jahre 1934 wurden in einer zusammenfassenden Darstellung¹ die allgemeine Problemstellung und die methodischen Grundlagen einer enzymatischen Histochemie behandelt und über einige mit diesen Methoden erzielten Ergebnisse berichtet. In der vorliegenden Abhandlung soll der gegenwärtige Stand eines der dort angeschnittenen Probleme, nämlich der Enzymverteilung in der einzelnen Zelle, dargestellt werden.

Es handelt sich um eine experimentelle Prüfung der Hypothese, daß die Enzyme des Zellinnern nicht gleichmäßig im Cytoplasma verteilt, sondern an granuläre, durch ihr Verhalten gegen gewisse Farbstoffe definierte, Strukturelemente gebunden sind, welche als Enzymträger fungieren. Als solche Enzymträger werden häufig die durch Ianusgrün vitalfärbbaren Mitochondrien oder die davon angeblich verschiedenen, durch Neutralrot färbbaren Granula angesehen; diese und ähnliche Fragen (z. B. die enzymatische Rolle des Zellkerns) wurden namentlich in der cytologischen Literatur viel diskutiert (vgl. z. B. die zusammenfassenden Darstellungen von HORNING², KOEHRING³ und SHAPIRO⁴). Wie aus den folgenden Abschnitten hervorgehen wird, brauchen wir hier auf jene Diskussion nicht näher einzugehen. Auch wollen wir gleich hier betonen, daß wir uns in dieser Abhandlung nicht mit den Enzymen beschäftigen, die in den Zellen gewisser hochspezialisierter Gewebe (Verdauungsdrüsen u. dgl.) zu Sekretionszwecken angehäuft werden. Uns interessieren vorläufig als Untersuchungsobjekte primitivere Zellformen und die typischen, allgemein verbreiteten Endoenzyme.

In der Wahl der Untersuchungsobjekte und Enzyme wurden wir natürlich in erster Linie beeinflußt durch die Beschränkungen

¹ K. LINDERSTRØM-LANG und H. HOLTER, *Erg. d. Enzymforsch.* 3 (1934) 309.

² E. S. HORNING, *Erg. d. Enzymforsch.* 2 (1933) 336.

³ V. KOEHRING, *J. Morph. a. Physiol.* 49 (1930) 45.

⁴ H. SHAPIRO, *J. Cell. a. Comp. Physiol.* 6 (1935) 101.

der chemischen Mikromethodik. Als geeignet erwiesen sich die Eier einiger wirbellosen Seetiere, sowie Amöben. Als Enzyme wurden Peptidase und Katalase gewählt.

I. Chemische Methodik.

Bezüglich der Bestimmung kleiner enzymatischer Spaltungen im allgemeinen sei auf die eingangs erwähnte Zusammenfassung¹, sowie auf die dieser zugrundeliegenden Einzelabhandlungen^{5, 6} verwiesen. Die von uns verarbeiteten Flüssigkeitsvolumina liegen in der Größenordnung von wenigen mm^3 , die Titrationsgenauigkeit erlaubt die Messung von Substratveränderungen in der Größenordnung von 5×10^{-9} Mol für die meisten gangbaren Substrate hydrolytischer Enzyme. Nur die Bestimmung der beiden hier interessierenden Enzyme Dipeptidase und Katalase sei in aller Kürze dargestellt.

A. Dipeptidase.

Als Substrat dient eine 0.2 mol. Lösung von Alanyl-glycin, durch Zusatz von NaOH auf p_H 7.5 gebracht. Die enzymhaltigen Objekte werden in ein abgemessenes Volumen (meist $7 mm^3$) eines passenden Mediums (verdünntes Meerwasser + Glycerin oder dgl.) eingeführt, das sich in einem Mikroreaktionsgefäß befindet, die Substratlösung ($7 mm^3$) dazupipettiert, mit einem elektromagnetischen Rührer gemischt und das Ganze in einen 40° warmen Thermostaten gesetzt. Auf Pufferzusatz wird verzichtet, dafür aber die Spaltung so klein gehalten, daß die Eigenpufferung des Substrates genügt, um schädliche p_H -Verschiebungen während der Reaktion zu verhindern. Die Reaktion wird nach 18–24 Stunden durch Zusatz des größten Teiles der Titrationssäure (n/20 HCl in 90% Alkohol) sistiert, ca. $140 mm^3$ Aceton zugesetzt, das Naphthylrot als Indikator enthält, und mit n/20 alkoholischer Salzsäure fertig titriert. Die Bürette ist in $\frac{1}{5} mm^3$ eingeteilt, so daß $0.02 mm^3$ geschätzt werden können. Bezüglich der methodischen Einzelheiten vgl. ⁵ und ⁷. Die Genauigkeit der Methode (maximaler vereinigter Pipettierungs- und Titrationsfehler) ist $0.08 mm^3$ n/20 HCl, entsprechend $5.6 \times 10^{-6} mg$ Amino-N.

⁵ K. LINDERSTRØM-LANG und H. HOLTER, C. R. Trav. Lab. Carlsberg 19 (1931) Nr. 4; Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. 201 (1931) 9.

⁶ Von Abhandlungen methodischen Inhaltes in der Serie „Beiträge zur enzymatischen Histochemie“ führen wir hier nur die an, die nach dem Erscheinen der Zusammenfassung¹ veröffentlicht worden sind. Diese sind: Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. 226 (1934) 173, 227 (1934) 1, 231 (1935) 226, 233 (1935) 174, 237 (1935) 131, 240 (1936) 33; Enzymologia 1 (1936) 92; C. R. Trav. Lab. Carlsberg 20 Nr. 11 (1934) 33, 66; Sér. chim. 21 Nr. 1 (1935), Nr. 2 (1935), Nr. 4 (1936), Nr. 6 (1936), Nr. 7 (1936).

⁷ K. LINDERSTRØM-LANG, C. R. Trav. Lab. Carlsberg 19, Nr. 3 (1933); Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. 215 (1933) 167.

Die gefundenen Spaltungswerte in mm^3 zur Titration verbrauchter Salzsäure sind unter den Bedingungen unserer Versuche und im gewählten Spaltungsbereich den Enzymmengen direkt proportional.

B. Katalase.

Die von uns verwendete Methode ist einfach eine Verfeinerung der von K. G. STERN⁸ angegebenen jodometrischen Katalasebestimmung. Als Substrat dient eine 0.01 mol. Lösung von H_2O_2 in Phosphatpuffer von p_H 7.0. Der die Enzymproben enthaltende Tropfen (7 mm^3) wird auf 0° gekühlt, mit dem ebenfalls vorgekühlten Substrat (15 mm^3) vereinigt, vermischt und 60–120 Minuten bei 0° gehalten. Sistiert wird durch Zusatz von 30 mm^3 1% Kaliumjodid und 5 mm^3 molybdänsäurehaltiger 30%iger Schwefelsäure. Titration mit $\text{n}/100$ -Thiosulfat aus der in¹ beschriebenen Bürette. Stärke als Indikator. Die Genauigkeit der Methode ist ca. 0.1 mm^3 $\text{n}/100 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, entsprechend $1.7 \times 10^{-5} \text{ mg H}_2\text{O}_2$.

Wie Kontrollversuche gezeigt haben, folgte die H_2O_2 -Zersetzung durch die Katalase der Untersuchungsobjekte genügend genau der monomolekularen Reaktionsgleichung, um die zu messenden Enzymmengen durch die Geschwindigkeitskonstante dieser Gleichung ausdrücken zu können.

II. Cytologische Methodik.

In der eingangs erwähnten Abhandlung¹ werden einige Voraussetzungen und Möglichkeiten für quantitative Arbeit auf histoenzymatischem Gebiet besprochen. Wir haben darauf hingewiesen, daß die Versuchsergebnisse direkt immer nur über Enzymlokalisierung etwas aussagen und haben die Schwierigkeiten betont, welche die physiologische Auswertung der Ergebnisse oft erfährt. Im vorliegenden Fall ist dieses Problem insofern vereinfacht, als uns primär die Enzymlokalisierung interessiert. Andererseits unterscheidet sich das Cytoplasma als Untersuchungsobjekt von Geweben und Organen sehr wesentlich dadurch, daß es in viel kleineren Dimensionen heterogen und außerdem ungeordnet ist, d. h. daß wir eine Lokalisierung der Formelemente zu Untersuchungszwecken erst selbst herbeizuführen haben. Dies bedingt den Arbeitsgang, dessen entscheidende Operation darin besteht, die Bestandteile der Zelle ohne Eingriff in die enzymatischen Verhältnisse räumlich voneinander zu trennen und sodann getrennt auf ihre Enzymaktivität zu prüfen. Die chemische und mechanische Empfindlichkeit der Untersuchungsobjekte erschwert natürlich die vollständige Trennung der Zellbestandteile und man muß sich meist damit begnügen, die natürliche innige Vermischung des Zellinnern partiell aufzuheben, einzelne Zellbestandteile an bestimmten Punkten anzureichern, das betreffende Zellstück dann mechanisch zu isolieren und zur Enzymbestimmung zu verwenden.

⁸ K. G. STERN, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. 204 (1932) 267.

Die Brauchbarkeit einer solchen Arbeitsweise zu quantitativen Untersuchungen steht und fällt mit der Möglichkeit, die Entmischung des Cytoplasmas zahlenmäßig auszudrücken und mit Zahlenwerten für die Enzymverteilung zu vergleichen.

Zur Durchführung eines derartigen Arbeitsganges stehen uns gegenwärtig vor allem zwei Verfahren zur Verfügung, nämlich Zentrifugierung der Zellen und die auf dem Mikromanipulator begründete Technik der Mikrurgie.

1. *Zentrifugieren*. Wir wollen den Verlauf einer Untersuchung, die mit dem ersten der eben genannten Hilfsmittel auskommt, an einem konkreten Beispiel darstellen, nämlich den unbefruchteten Eiern des Seeigels *Psammechinus miliaris*. Das ungemein elegante Zentrifugierungsverfahren wurde von E. N. HARVEY⁹ angegeben und besteht darin, daß man die Eier an

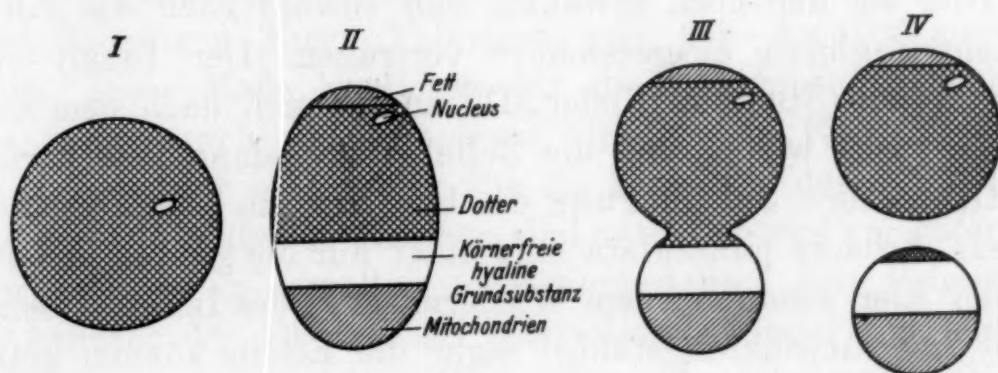


Fig. 1.

der Grenzfläche von Meerwasser und einer damit isotonischen, aber spezifisch schwereren, dem Meerwasser unterschichteten Rohruckerlösung anbringt. Die Dichte der Eier liegt zwischen der der beiden Lösungen. Führt man durch vorsichtiges Rollen des Zentrifugenröhrchens partielle Mischung der Lösungen herbei, so erhält man in der Zwischenschicht einen Dichtegradienten. Die Eier sammeln sich in der Zone, die ihrer eigenen Dichte entspricht.

Die angewendete Zentrifugalkraft entspricht ca. 5000 bis 10.000 \times Erdschwere, die Zentrifugierungszeit lag zwischen 5 und 15 Minuten. Unter dem Einfluß des Zentrifugalfeldes entmischt sich das Cytoplasma und ordnet sich in scharf voneinander geschiedene Schichten, die durch ihr Verhalten gegen Farbstoffe charakterisiert werden können. Fig. 1 gibt schematisch das Verhalten von *Psammechinus*-Eiern unter dem Einfluß der Zentrifugalkraft wieder. I stellt das unbehandelte Ei dar, II dasselbe Ei nach kurzem Zentrifugieren, zum Ellipsoid gedehnt und mit stratifi-

⁹ E. N. HARVEY, Biol. Bull. 61 (1931) 273.

ziertem Inhalt. Bei fortgesetztem Zentrifugieren schnürt sich das Ei sanduhrartig ein (*III*) und teilt sich schließlich in zwei verschieden große Teile (*IV*), die sich, da deren spezifisches Gewicht verschieden ist, in verschiedenen Zonen der Grenzschicht zwischen Meerwasser und Zuckerlösung ansammeln. Sie können dem Zentrifugenröhrchen getrennt entnommen und getrennt auf ihre enzymatische Aktivität geprüft werden.

Die Anordnung der einzelnen Cytoplasmabestandteile und die Lage der Bruchstelle wechseln von Art zu Art und in geringerem Grade von Tier zu Tier. Außer den in der Figur angegebenen Bestandteilen finden sich auch oft (z. B. bei *Arbacia*) die mit Neutralrot färbbaren Granula als eine fünfte Schicht, die jedoch bei dem hier als Beispiel gewählten *Psammechinus*-Ei nicht studiert wurde. Im Einzelnen braucht auf diese qualitativen Verhältnisse hier nicht näher eingegangen zu werden; die quantitativen Verhältnisse werden in Abschnitt IV besprochen werden.

Hier sei nur noch erwähnt, daß sowohl Eier wie Amöben das Zentrifugieren ausgezeichnet vertragen. Der Inhalt ungeteilter Zellen (Stadium II oder III) mischt sich nach dem Zentrifugieren rasch wieder und die Zelle setzt sodann ihre normalen Funktionen fort. Ja, im Falle des bis jetzt am besten studierten Seeigels *Arbacia punctulata* sind nicht nur die ganzen und stratifizierte Eier schon vor dem Wiedermischen des Inhaltes befruchtungs- und entwicklungsfähig; sogar die Eiteile können getrennt befruchtet werden und die ersten Stadien der Embryonalentwicklung durchlaufen, wobei beim kernlosen Teil (entsprechend dem unteren Eiteil in Stadium IV der Fig. 1), die Kernsubstanz vom befruchtenden Spermatozoon geliefert wird (E. B. HARVEY¹⁰).

2. *Mikrurgie*. Auf die Technik der Operationen an einzelnen Zellen mit Hilfe des Mikromanipulators kann hier nicht näher eingegangen werden. Es sei diesbezüglich vor allem auf die Arbeiten von R. CHAMBERS und T. PÉTERFI verwiesen (als zusammenfassende Darstellung vgl. z. B. PÉTERFI¹¹). Von uns hier interessierenden Operationen, die mit Hilfe der Glasnadeln des Mikromanipulators durchgeführt werden können, seien vor allem genannt die Isolierung des Zellkernes von Amöben und Eiern und das Zerschneiden von zentrifugierten, im Stadium II der Fig. 1 befindlichen Zellen, das vor allem wertvoll ist bei Amöben und bei den Eiern gewisser Seeigelarten, bei denen die Zerteilung im Zentrifugalfeld nicht so verlustlos und gleichförmig vor sich geht

¹⁰ E. B. HARVEY, Biol. Bull. 62 (1932) 155.

¹¹ T. PÉTERFI in „Methodik der wiss. Biologie“, Springer, Berlin 1928, Bd. 1. S. 559.

wie in dem durch Fig. 1 dargestellten Beispiel. — Die Operation muß in diesen Fällen rasch nach dem Zentrifugieren und auf gekühlten Objektträgern ausgeführt werden, um das Wiedermischen des Zellinhaltes vor Beendigung der Operation zu verhindern.

III. Allgemeine Bemerkungen und Vorversuche.

Bevor wir zur Besprechung der Ergebnisse übergehen, die mit Hilfe dieser Verfahren gewonnen wurden, müssen noch einige Fragen behandelt werden, die zwar nicht direkt die Enzymverteilung im Cytoplasma betreffen, deren Beantwortung aber die Vorbedingung für die experimentelle Bearbeitung des Hauptproblems bildet.

Die erste betrifft die *Aktivität des Materiales*. Die Objekte haben Durchmesser von etwa 50—100 μ , was bei den annähernd kugeligen Eiern Volumina von $0.5-4 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ entspricht. Diese Maße variieren für die verschiedenen Tierarten, sowie, wenn auch in geringerem Grade, für Einzeltiere einer Art, dagegen nur sehr wenig für die Einzeleier desselben Muttertieres. — Die Maße der Amöben sind natürlich viel variabler, doch liegen auch sie in derselben Größenanordnung. Zur Beleuchtung der Aktivität der Objekte sei beispielsweise angeführt, daß 1 Ei von *Dendroaster excentricus* (Vol. etwa $0.5 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$; Trockengewicht etwa $1 \times 10^{-4} \text{ mg}$), in 1 Stunde bei 40° etwa $1 \times 10^{-3} \text{ mg}$ Alanylglycin spaltet. Dies entspricht für 1 Ei und eine Reaktionszeit von 18 Stunden bei 40° Titrationswerten von 2—3 $\text{mm}^3 \text{ n}/20 \text{ HCl}$, was durchaus im Arbeitsbereiche der Mikropeptidasebestimmung liegt. — Das etwa ebenso große Ei von *Psammocinus miliaris* spaltet in einer Stunde bei 0° etwa $3.4 \times 10^{-4} \text{ mg H}_2\text{O}_2$, entsprechend einem Titrationswert von 1.5—2 $\text{mm}^3 \text{ n}/100 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und einer Geschwindigkeitskonstanten der monomolekularen Reaktion $k = \text{ca. } 6 \times 10^{-4}$. Weitere Angaben über die Aktivität der Untersuchungsobjekte können den Tabellen 1 und 2 entnommen werden.

Praktisch folgt aus diesen Verhältnissen, daß man für die beiden genannten Enzyme mit Proben von 1—10 Eiern oder Eiteilen, bzw. ebensovielen Amöben pro Versuch auskommt.

Was zweitens die *Probenahme* betrifft, so gestaltet sich diese sehr einfach, indem die einzelnen Zellen oder Zellteile unter dem Mikroskop ausgewählt und mit Hilfe einer Mikropipette in das Reaktionsgefäß überführt werden. Das Flüssigkeitsvolumen, das

Tabelle 1 (⁷, ¹², ¹³, ¹⁶). ***Reproduzierbarkeit der Aktivitätswerte in unbefruchteten Eiern.**

Peptidase: Versuchszeit 18 Stunden bei 40°. Zusammensetzung des Mediums vor dem Substratzusatz: 10 % Meerwasser, 30 % Glycerin.

Tierart	Individuum	Anzahl der Eier	beobachtete Aktivität <i>mm</i> ³ n/20 HCl		Mittel
Urechis caupo	A	4	5'01	4'97	4'98
			5'05	5'03	
			4'89	4'93	
			4'91	5'05	
	B	4		5'01	3'85
			3'82	3'88	
Dendraster excentricus	A	1	2'26	2'34	2'29
			2'36	2'26	
			2'22	2'20	
			2'30	2'34	
	B	1	1'68	1'76	1'68
				1'60	
Psammechinus miliaris	IV	3	4'31	4'25	4'24
			4'25	4'11	
	XII	3	2'46	2'50	2'55
				2'70	
Echinarachnius parma	A	1	3'36	3'16	3'22
			3'04	3'26	
				3'30	
	B	1	4'44	4'40	4'34
			4'96	3'84	
			4'34	4'08	

Katalase: Versuchszeit 90 Minuten bei 0°. Medium vor dem Substratzusatz: Wasser.

Tierart	Individuum	Anzahl der Eier	H ₂ O ₂ -Spaltung <i>mm</i> ³ n/100 Na ₂ S ₂ O ₃	k × 10 ⁵ für 1 Ei	Mittel
Psammechinus miliaris	C	4	6'53	43	40
			5'96	39	
			5'61	37	
			6'07	40	
	D	4	9'00	66	64
			8'87	65	
			9'15	68	
			8'72	63	
			7'94	56	

* Die den Tabellennummern in Klammern beigefügten Zahlen bezeichnen die Originalarbeiten, auf Grund deren die Tabellen zusammengestellt sind.

dabei mit überführt wird, kann im allgemeinen leicht in der Größenordnung von 0.1 mm^3 gehalten werden. — Prinzipiell wichtig ist die Frage nach der quantitativen Vergleichbarkeit der Proben. Wählen wir nämlich unter dem Mikroskop zwei Zellteile aus, die durch Zerschneiden oder mit Hilfe der Zentrifugalkraft gewonnen wurden und einander zur ganzen Zelle ergänzen sollen, so ist die Berechtigung des Mengenvergleichs der Enzyme natürlich davon abhängig, ob die Summe der Teilaktivitäten gleich der Gesamtaktivität der ungestörten Zelle ist. Dieser Vergleich, der uns darüber Auskunft gibt, ob beim Zentrifugieren oder Mikromanipulieren Enzym verloren gegangen ist, hat nur dann einen Sinn, wenn wir damit rechnen können, daß alle Zellen eines Versuches etwa gleiche Enzymmengen enthalten und nur geringe individuelle Abweichungen zeigen. Die Tabellen 1 und 2 geben über diese Verhältnisse Auskunft.

Aus Tabelle 1 geht hervor, wie sehr bei den Eiern die Aktivitäten von Art zu Art und Tier zu Tier variieren. Für die Einzeler ein- und desselben Muttertieres dagegen sind die Variationen viel kleiner und bewegen sich in für unsere Zwecke ausreichend engen Grenzen.

Tabelle 2 (¹⁴).

Peptidase: Versuchszeit 24 Stunden bei 40° . Zusammensetzung des Mediums vor Substratzusatz: 0.015 m Phosphatpuffer $p_H = 7.4$.

Tierart	Anzahl der Tiere	beobachtete Aktivität $\text{mm}^3 \text{ n}/20 \text{ HCl}$		Mittel
Amoeba proteus	1	1.33	2.79	2.49
		2.13	2.91	
		2.69	3.09	
" "	1	2.31	2.95	2.40
			2.15	
" "	2	3.69	4.31	4.27
		3.87	5.21	

Tabelle 2 zeigt, daß die Einzelaktivitäten von Amöben in viel weiteren Grenzen schwanken, als die von Eiern. Ebenso

¹² T. PHILIPSON, C. R. Trav. Lab. Carlsberg 20 Nr. 3 (1934); Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. 223 (1933) 119.

¹³ H. HOLTER, J. Cell. a. Comp. Physiol. 8 (1936) 179.

¹⁴ H. HOLTER und M. J. KOPAC, ungedruckt, vorgetragen auf dem IV. Internationalen Cytologenkongreß, Kopenhagen, August 1936.

verhält sich das Volumen der Amöben und qualitativ gehen beide Eigenschaften parallel, d. h. die größten Amöben (so weit sich die Größe so veränderlicher Objekte unter dem Mikroskop beurteilen läßt) zeigten auch die höchsten Peptidaseaktivitäten. Quantitativ werden sich diese Verhältnisse erst nach Messung des Volumens der enzymatisch untersuchten Amöben prüfen lassen, was bis jetzt noch nicht geschehen ist. Der vorläufig beschrittene Ausweg war der, nach Möglichkeit gleichgroß erscheinende Amöben auszuwählen und die Versuchsergebnisse der großen Variationsbreite entsprechend vorsichtig zu behandeln.

Die dritte durch Vorversuche zu klärende Frage betrifft die Sicherung des *Kontaktes zwischen Enzym und Substrat*. Bei Untersuchungsobjekten von der Art der hier bearbeiteten hat die Messung der Enzymwirkung im allgemeinen unter Bedingungen zu geschehen, unter denen die Zelle nicht lebensfähig ist. Dies gilt besonders für die osmotischen Beziehungen zwischen Zelle und umgebendem Medium. Wir haben uns daher dafür entschieden, die Zellen zwar während der einleitenden Operationen so schonend wie möglich zu behandeln, bei der eigentlichen Enzymmessung aber auf das „physiologische Milieu“ keine Rücksicht mehr zu nehmen, sondern vor allem auf die quantitative Erfassung der ganzen in der Zelle vorhandenen Enzymmenge zu achten und diese unter für die Enzymwirkung optimalen Bedingungen zu messen. Zeigte es sich z. B., daß die unzerstörte Zellmembran bei der Enzymbestimmung störte, so wurde versucht, sie durch Cytolyse zu sprengen, und dergleichen mehr. Das heißt also, es wurde für jede Tierart durch Vorversuche geprüft, wie das Medium, in das die Zellen bei der Enzymbestimmung überführt wurden, beschaffen sein mußte (p_H , Salzkonzentration, Gehalt an Enzymstabilisatoren usw.), um maximale und reproduzierbare Aktivitätswerte zu gewährleisten, und wie lange die Zellen in diesem Medium zu verweilen hatten, bevor durch Zusatz des Substrates die eigentliche Enzymreaktion eingeleitet wurde. Diese technischen Einzelheiten, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, sind aus den Originalarbeiten zu ersehen (7, 12, 13).

IV. Bestimmung der Verteilung des Zellinhaltes.

Wie schon erwähnt, verhalten sich die verschiedenen Eiarten beim Zentrifugieren nicht gleich. Sowohl die Zahl der durch Vitalfärbung identifizierbaren Schichten, als auch deren Reihenfolge (z. B. kommen bei *Arbacia* Mitochondrien und hyaline Zone

über dem Dotter zu liegen) und Größenverhältnisse sind für die einzelnen Tierarten verschieden. Innerhalb derselben Art wechselt für die Eier verschiedener Muttertiere das Niveau, in dem sich die Eier im Zentrifugalfeld zerteilen.

In dem auf Fig. 1 dargestellten Falle z. B. könnte die Abschnürung sehr wohl auch tiefer im Innern der Dotterschicht (unter Bildung etwa gleichgroßer Eihälften) oder in der hyalinen Schicht (unter Abschnürung eines ganz kleinen Unterteiles) stattgefunden haben.

Wohl aber ist bei den Eiarten, die sich überhaupt glatt und ohne Substanzverlust durch Zentrifugieren teilen lassen, das Teilungsniveau für ein bestimmtes Tier im allgemeinen konstant. Darauf beruht ja eben die Möglichkeit, mehrere Eier gleichzeitig zu zentrifugieren, wobei dann alle Oberteile zu allen Unterteilen „passen“. Ist dies nicht der Fall, so arbeitet man besser mit dem Mikromanipulator und einzelnen Eiern, die man nach dem Stratifizieren in einander ergänzende Teile zerschneidet. Dieses letztere Verfahren ist auch bei Amöben anzuwenden.

Aus dieser Sachlage geht hervor, daß sich, obwohl die einzelnen Objekte jeweils nur in zwei Teile zerlegt werden, durch Verwendung verschiedener Tierarten und Einzeltiere die Verteilung der Cytoplasmabestandteile auf die beiden Zellteile so variieren läßt, daß man hoffen konnte, die Enzymlokalisierung durch vergleichende qualitative Versuche bestimmen zu können, vorausgesetzt, daß es sich, der in der Einteilung erwähnten Hypothese gemäß, bei allen Zellarten um dieselben, morphologisch definierten Enzymträger (z. B. die Mitochondrien) handle. Diese Hoffnung traf aber nicht zu. Es zeigte sich, daß immer beide Zellteile eine gewisse Enzymaktivität besaßen, unabhängig davon, wie die Schichten der Zellbestandteile kombiniert sein mochten. Das Ergebnis dieser vergleichenden Versuche war also nur das negative, daß die Enzymträger, vollständige Entmischung beim Zentrifugieren vorausgesetzt, nicht mit Partikeln identisch sein konnten, die sich nach dem Zentrifugieren ausschließlich in *einem* der beiden Zellteile vorfanden. Solcherart konnten allmählich mit mehr oder weniger großer Wahrscheinlichkeit der Zellkern und alle Granula ausgeschlossen werden und es blieb ein einziger Zellbestandteil als wahrscheinlicher Enzymträger übrig, nämlich die hyaline Grundsubstanz des Cytoplasmas.

Diese Grundsubstanz oder Matrix, wie wir sie der Kürze halber im folgenden nennen wollen, ist der einzige Zellbestandteil, der unter allen Umständen in beiden Zellteilen vorkommt.

Sie findet sich nämlich nicht nur in der körnerfreien Schicht (vgl. Fig. 1), sondern auch in allen anderen Schichten, da sie die Zwischenräume zwischen den Partikeln ausfüllt. Es handelte sich also nun darum, einen quantitativen Zusammenhang zwischen der Verteilung der Matrix und der Verteilung der Enzymaktivität aufzufinden.

Zu diesem Zwecke mußten die Volumina der verschiedenen Zellbestandteile bestimmt werden. Dies ist zuerst von E. N. HARVEY¹⁵ an den Eiern von *Arbacia* durchgeführt worden und konnte dann auch auf andere Eiarten übertragen werden. Das schließlich angewendete Verfahren ist folgendes: Die zum Enzymversuch bestimmten Eier werden nach dem Zentrifugieren photographiert, wobei man darauf achtet, Bilder aller Stadien II bis IV (Fig. 1) zu bekommen und eventuell die Zentrifugierung entsprechend leitet. Auf den Photographien mißt man die Durchmesser der Eier und Eiteile, sowie die Höhen der einzelnen Schichten. Man wählt hierzu Eier, die der Idealform eines Rotationsellipsoides so nahe wie möglich kommen und berechnet sodann die Volumina des ganzen Eies (oder Eiteiles) und der einzelnen Schichten. Die letzteren müssen für den Packungseffekt korrigiert werden, der für kugelförmige Partikel und dichtest mögliche Packung 74 % beträgt, d. h. 74 % des durch die Schicht gegebenen Ellipsoidsegmentes stellen unter diesen Voraussetzungen das tatsächliche Volumen der Partikel dar, unabhängig von deren Größe.

Ob die Packung vollständig war, wurde geprüft, indem man die Schichtdimensionen verschieden lange zentrifugierter Eier verglich. Sobald nach einer gewissen Zentrifugierungszeit das Volumen der Schichten konstant geworden war, wurde die Packung als vollständig angesehen. Die zweite Voraussetzung, die kugelförmige Gestalt der Partikel, ist experimentell schwer zu prüfen. Dem mikroskopischen Augenschein nach scheinen bei den hier verarbeiteten Eiern keine größeren Abweichungen hiervon vorzukommen. Auch eine eventuelle Deformation der Partikel beim Zentrifugieren ist nicht von vornherein auszuschließen, doch deutet die Leichtigkeit, mit der sich der Zellinhalt nach dem Zentrifugieren wieder vermischt, darauf hin, daß etwa stattfindende Deformationen jedenfalls nicht stark genug sind, um Adhäsionen oder gar Verschmelzungen der Granula herbeizuführen.

Jedenfalls wurde im vorliegenden Falle, im Anschluß an E. N. HARVEY¹⁵, das Partikelvolumen unter der Annahme vollständiger Packung kugelförmiger Teilchen berechnet und das Volumen der Matrix sodann als Differenz zwischen dem Gesamt-

¹⁵ E. N. HARVEY, Biol. Bull. 62 (1932) 141.

volumen der Zellen oder Zellteile und dem Volumen der darin enthaltenen Partikel erhalten. Die betreffenden Werte sind in den Tabellen 3, 5, 6 und 9 zu finden.

Zum Vergleich der Verteilung der Matrix mit der Verteilung der Enzyme wurde das Verhältnis der Matrixvolumina beider Eiteile und das entsprechende Verhältnis der Enzymmengen gebildet. Diese Zahlen sind ebenfalls in den Tabellen angeführt (vorletzte und letzte Kolonne). Außerdem wurde zu Vergleichszwecken auch das Verhältnis der Gesamtvolumina der Eiteile in die Tabellen aufgenommen (drittletzte Kolonne). Die Volumina der einzelnen Granulaarten in den Vergleich einzubeziehen, hätte schon deshalb keinen Sinn, weil die meisten derselben nur in einem Eiteil auftreten.

V. Versuchsergebnisse.

A. Peptidase.

1. Arbacia punctulata.

Die Eier dieses Seeigels sind ausgezeichnete Objekte für die in Abschnitt II dargestellte reine Zentrifugierungsmethodik. Die

Tabelle 3 (13).

Arbacia, Peptidase: 10 Eier, 18 Stunden bei 40°.

Fett 1%, Mitochondrien 5%, Dotter 27%, Pigment 6%, Matrix 61%
(E. N. HARVEY 15).

		Aktivität in mm ³ n/20 HCl		Durchmesser in μ Mittel aus 9 Messungen	Volumina O/U	Matrix O/U	Aktivität O/U
		gefunden	Mittel				
Ganze Eier	unbehandelt	4·83	4·77	67 (66·5—67·5)			
		4·81					
		4·79					
	zentrifugiert	4·65 4·77					
Oberteile (O)		3·39 3·37 3·29	3·35	54 (52·5—55)	1·1	3·2	3·4
Unterteile (U)		0·85 1·03 1·05	0·98	52 (50·5—52·5)			
O + U		4·75 4·49	4·62				

Durchschnürung der stratifizierten Eier vollzieht sich fast immer ganz gleichartig bei allen Eiern eines Tieres und liefert meist etwa gleichgroße, kugelige Eiteile. Die respektiven Volumina dieser Teile sind bemerkenswert konstant. Dies entschädigt für die nicht sehr hohe Peptidaseaktivität der Eier, die es erforderlich machte, mit 10 Eiern oder Eiteilen pro Enzymbestimmung zu arbeiten. Ein typischer Versuch ist zusammengefaßt in der Tabelle 3, die wohl keiner weiteren Erläuterung bedarf.

Die Gleichförmigkeit der Durchschnürung bei dieser Eiart hat den einen Nachteil, daß der Matrixquotient der Eiteile im allgemeinen nur dadurch variiert werden kann, daß man die Eier verschiedener Muttertiere verwendet. Für unsere Zwecke wäre es aber gerade wertvoll, eine solche Quotientenverschiebung an unmittelbar vergleichbaren Eiern vornehmen zu können. Es zeigte sich nun, daß in seltenen Fällen aus unbekannten Ursachen bei

Tabelle 4⁽¹³⁾.*Arbacia*, Peptidase: 10 Eier, 18 Stunden bei 40°.

		Aktivität in <i>mm</i> ³ n/20 HCl		Durchmesser in μ Mittel aus 9 Messungen	Volumina O/U	Matrix O/U	Aktivität O/U
		ge- funden	Mittel				
Ganze Eier	unbe- handelt	6'18 5'96 6'14	5'86 5'98 6'16	6'02	73 (72'5—74)		
	zentri- fugiert	5'84 6'08 5'96					
Durch- schnü- rungs- niveau 1	Große O	4'52 4'62 4'58	5'76	60 (58—62)	1'4	4'1	3'9
	Kleine U	1'14 1'14 1'26		54 (52'5—56)			
Durch- schnü- rungs- niveau 2	Kleine O	3'26 3'28 3'16	5'72	51 (48'5—52'5)	0'6	1'2	1'3
	Große U	2'42 2'46 2'54 2'52		61 (59—62)			

den Eiern eines Muttertieres zwei (und nur zwei) Durchschnittsebenen auftreten. Hierbei werden also vier verschiedene (untereinander jeweils wieder gleich große) Eiteile gebildet, deren Volumina und Aktivitäten sich paarweise zu den für das unbehandelte Ei geltenden Werten summieren.

Man kann die einander ergänzenden Eiteilpaare unter dem Mikroskop nach ihrer Größe unterscheiden und in normaler Weise verarbeiten. Wie Tabelle 4 zeigt, stimmt auch in diesem Falle die Verteilung der Matrix mit der Enzymverteilung überein.

Für Versuche dieser letzteren Art noch besser geeignet sind die Eier des Echinodermen

2. Echinarachnius parma.

Diese Eier stratifizieren sich zwar gut, teilen sich aber in der Zentrifuge schwer und ungleichmäßig. Ihre Peptidaseaktivität ist jedoch so groß, daß ein Ei zur Enzymbestimmung genügt und außerdem sind sie ihrer Konsistenz nach zu mikrurgischen Operationen sehr geeignet. Es wurde daher so vorgegangen, daß die Eier in der Zentrifuge stratifiziert und sodann mit dem Mikromanipulator durch einen parallel mit den Schichtungsebenen geführten Schnitt zerteilt wurden. Das Volumenverhältnis der beiden Eiteile konnte also in diesem Falle ganz willkürlich variiert werden. Tabelle 5 faßt die mit den Eiern zweier Individuen angestellten Versuche zusammen und zeigt, daß in allen Fällen (auch bei Variation des Matrixquotienten um eine ganze Zehnerpotenz, vgl. Versuche 6 und 7) die Verteilung der Matrix der Enzymverteilung parallel geht.

3. Chaetopterus pergamentaceus.

Die Eier dieses Tieres verhalten sich sehr ähnlich denen von Arbacia. Der in Tabelle 6 wiedergegebene Versuch wird hier nur angeführt, weil das Tier zu den Würmern gehört. Die Gleichartigkeit des Versuchsergebnisses deutet also darauf hin, daß die hier studierte Erscheinung nicht auf Echinodermeneier beschränkt ist.

4. Psammechinus miliaris.

An den Eiern dieser Seeigel hat PHILIPSON¹² 1933 im Carlsberg-Laboratorium erstmalig die Verteilung der Peptidase auf zentrifugierte Eiteile untersucht, jedoch keine Messungen über die Verteilung der Zellbestandteile angestellt. Die damals aus PHILIPSONS Versuchen gezogenen Schlüsse werden im Abschnitt VI erwähnt werden.

Tabelle 5⁽¹⁵⁾.*Echinarachnius*, Peptidase: 1 Ei, 18 Stunden bei 40°.

Fett 1 %, Dotter 44 %, andere Granula 14 %, Matrix 41 % (D. P. COSTELLO *).

		Aktivität in mm ³ n/20 HCl		Volumina O/U	Matrix O/U	Aktivität O/U
		Eiteile	ganzes Ei			
Ganze Eier	Unbehandelt	—	3'36	—	—	—
		—	3'04			
	Zentrifugiert	—	3'16	—	—	—
		—	3'26			
1	O	0'76	3'28	1'3	3'6	3'3
	U	2'52				
2	O	1'54	3'14	0'5	1'2	1'0
	U	1'60				
3	O	1'08	3'52	1'0	2'1	2'3
	U	2'44				
Ganze Eier	Unbehandelt	—	4'44	—	—	—
		—	4'96			
		—	4'34			
		—	4'40			
	Zentrifugiert	—	3'84	—	—	—
		—	4'08			
4	O	1'48	4'40	0'8	1'9	2'0
	U	2'92				
5	O	1'16	3'96	1'1	2'4	2'4
	U	2'80				
6	O	0'76	5'02	2'7	4'9	5'6
	U	4'26				
7	O	3'26	4'90	0'37	0'45	0'50
	U	1'64				

* Privatmitteilung.

Hier sei nur angeführt, daß PHILIPSONS Resultate durchaus reproduziert werden konnten, und daß sich bei Bestimmung der Matrixverteilung zeigte, daß auch in diesen Eiern Peptidase- und Matrixverteilung einander folgen¹⁶. Auf

¹⁶ H. HOLTER, ungedruckt, vorgetragen auf dem IV. Internationalen Cyto-
logenkongreß, Kopenhagen, August 1936.

Tabelle 6⁽¹³⁾.

Chaetopterus, Peptidase: 5 Eier, 18 Stunden bei 40°.

Fett 6·5%. Dotter und andere Granula 37·5%, Matrix 56%.

		Aktivität in mm³ n/20 HCl		Durchmesser in µ Mittel aus 9 Messungen	Volumina O/U	Matrix O/U	Aktivität O/U
		gefunden	Mittel				
Ganze Eier	Unbe- handelt	3·88	3·84	94·5 (93—96)			
		3·80					
	Zentri- fugiert	3·78					
		3·88 3·84					
Oberteile (O)		2·82 3·04 3·18 2·86	2·98	80 (78·5—82·5)	1·6	3·0	3·1
Unterteile (U)		1·00 0·96 0·84 1·04	0·96	69·5 (67·5—71)			
O+U		3·94	3·94				

die tabellarische Anführung eines Versuchsbeispielles (die Tabelle würde etwa ebenso aussehen wie Tabelle 3) wird der Raumersparnis wegen verzichtet. Eine Angabe über die Volumenverhältnisse der Zellbestandteile findet sich in Tabelle 9.

5. Die Rolle des Zellkernes.

In den bis jetzt besprochenen Beispielen ist das Volumen des sichtbaren Zellkernes klein im Verhältnis zu den Volumina der anderen Zellbestandteile. Da der Kern nach dem Zentrifugieren nur in einem Eiteil (und zwar immer im leichteren „Oberteil“) enthalten ist, scheidet er ohne weiteres als einziger Träger der Peptidaseaktivität aus. Ob die Anwesenheit des Kernes im unzentrifugierten Ei einen Einfluß auf die Peptidaseaktivität hat, wurde an den Eiern von *Dendraster excentricus* untersucht⁷. Der Kern dieser Eier liegt exzentrisch und konnte durch Zerschneiden der Eier mit dem Mikromanipulator in einer Eihälfte isoliert werden. Aus einem Vergleich der Enzymaktivitäten der beiden Eihälften ließ sich jedoch kein anderer sicherer Schluß ziehen als der, daß der Einfluß des Kernes auf die Peptidasewirkung, wenn überhaupt vorhanden, gering sein müsse.

Man muß nun aber bedenken, daß es sich in allen bis jetzt erwähnten Fällen um Eier gehandelt hat, die die Reifeteilung schon überstanden hatten. Der größte Teil der Substanz des unreifen Kernes ist hierbei in das Cytoplasma übergegangen und der sichtbare Kern ist nur ein Rest des ursprünglich vorhandenen und nicht als typischer Zellkern zu betrachten. Es war also auf Grund dieser Versuche die Möglichkeit durchaus nicht auszuschließen, daß die Peptidaseaktivität der im Cytoplasma verteilten Kernsubstanz zuzuschreiben sei (Literatur über die eventuelle enzymatische Rolle des Zellkerns vgl. z. B. bei SHAPIRO ⁴). Zur Prüfung dieser Frage an einem Objekt mit normalem Nucleus wurde die Peptidaseaktivität von *Amoeba proteus* untersucht ¹⁴. Der Kern dieser Organismen kann mit Hilfe der Glasnadel des Mikromanipulators aus der Zelle entfernt werden. Dies gelingt, wenn vorsichtig durchgeführt, ohne Verlust von Cytoplasma, und die kernlosen Amöben bleiben nach der Operation noch längere Zeit (bis zu 72 Stunden) beweglich.

Tabelle 7 (¹⁴).

Amoeba proteus, Peptidase: 4 Amöben pro Enzymbestimmung, 24 Stunden bei 40°.

Versuchsobjekt	Aktivität in mm ³ n/20 HCl	Mittel
Normale	1'69, 1'72, 3'10, 1'74, 2'18, 2'52	(2'16)
Normale nach 24stünd. Fasten	1'51, 2'17, 2'67, 2'14, 2'30	(2'19)
Kernlose, sogleich	1'85, 2'23, 2'04	(2'04)
Kernlose nach 24 Stunden . .	1'78, 2'26, 1'90, 2'08, 2'26	(2'06)

Wie aus Tabelle 7 hervorgeht, hat die Entfernung des Kernes keinen Einfluß auf die Peptidaseaktivität. Auch ein allmähliches Verarmen an Enzym nach der Operation tritt nicht ein, zumindest nicht innerhalb der ersten 24 Stunden.

Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß man bei der Beurteilung dieses Versuches nicht vergessen darf, daß die (in Klammern) angeführten Mittelwerte die Mittel aus Einzelaktivitäten sind, welche mehr voneinander abweichen, als die Einzelaktivitäten der Eier. Gänzlich läßt sich ein Einfluß des Kernes auf die Peptidaseaktivität daher auch auf Grund dieses Versuches nicht ausschließen, wohl aber glauben wir sagen zu können, daß von einer ausschließlichen oder auch nur überwiegenden Bindung dieses Enzymes an die Kernsubstanz wohl nicht die Rede sein kann.

Der großen Einzelvariationen wegen verzichten wir auch darauf, ein Zahlenbeispiel für die Verteilung der Peptidaseaktivitäten auf zentrifugierte und dann zerschnittene Amöben anzuführen. Die Form auch der zentrifugierten Amöben ist zu unregelmäßig, um halbwegs verlässliche Volumenbestimmungen auf Grund von Zeichnungen oder Photographien zuzulassen. Direkte Volumenmessungen sind

zwar möglich¹⁷, wurden in Verbindung mit Enzymbestimmungen bis jetzt aber noch nicht vorgenommen.

Doch können wir auf Grund der vorliegenden Versuche immerhin sagen, daß sich die Amöben qualitativ (und soweit aus Schätzungen geschlossen werden kann, auch grob quantitativ) ebenso verhalten wie die Eizellen. Auch hier ist die Annahme einer Peptidaselokalisierung in der Matrix die allen Versuchsergebnissen am besten gerecht werdende Arbeitshypothese.

6. Eihülle.

Zuletzt möchten wir noch einige Versuche anführen, die mit den Eiern der Echinodermen *Dendraster excentricus* und *Echinarachnius parma* angestellt wurden. Die alle untersuchten Eier umgebende, durchsichtige Geleehülle ist bei diesen beiden Eiarten besonders gut entwickelt und mit einigen Pigmentkörnern versehen. Beim Zentrifugieren geht sie verloren. Von unzentrifugierten Eiern kann sie mit dem Mikromanipulator ohne Schädigung der eigentlichen Eimembran abgelöst werden. Bei den in Abschnitt IV erwähnten Volumenbestimmungen wurde sie nicht berücksichtigt. Es ist daher vielleicht nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, daß sie, wie aus Tabelle 8 hervorgeht, peptidasefrei ist.

Tabelle 8^(7, 13).

Dendraster excentricus, Peptidase: 1 Ei, 4'5 Stunden bei 40°.

Versuchsobjekt	gefundene Aktivität in mm ³ n/20 HCl			Mittel
Ei + Gelee	1'26	1'26		1'26
Ei ohne Gelee	1'18	1'12		1'18
	1'26	1'16		
Gelee allein	— 0'04	+ 0'06		0'03
	+ 0'08	0'00		
<i>Echinarachnius parma</i> , Peptidase: 1 Ei, 18 Stunden bei 40°.				
Ei + Gelee	4'44	4'96	3'84	4'41
Ei ohne Gelee	4'34	4'40	4'08	4'27
Gelee allein	0'22	— 0'04	0'06	0'08

B. Katalase.

Die Verteilung dieses Enzymes wurde bis jetzt nur an den Eiern einer einzigen Art, *Psammechinus miliaris*, untersucht¹⁶. Das Enzym verhält sich ganz so wie Peptidase, wie aus dem in Tabelle 9 wiedergegebenen typischen Versuch zu ersehen ist. Die Tabelle bedarf keiner weiteren Erläuterung außer dem Hinweis, daß die Enzymmengen hier durch Geschwindigkeitskonstanten ausgedrückt sind.

¹⁷ H. W. CHALKLEY, *Physiol. Zool.* 2 (1929) 535.

VI. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Wir wollen hier nicht näher auf die Behandlung der einzelnen möglichen Fehlerquellen eingehen, sondern diesbezüglich auf die schon veröffentlichten ^{7, 12, 13} oder noch zu veröffentlichenden Originalarbeiten verweisen. Hier sei nur summarisch gesagt, daß unserer Meinung nach alle Versuche die Annahme stützen, daß die Enzyme Peptidase und Katalase in der hyalinen Grundsubstanz (Matrix) des Cytoplasmas lokalisiert seien. Dies bedeutet natürlich nicht, daß die Matrix ohne weiteres als *ausschließlicher* Träger der beiden Enzyme zu betrachten sei. Die Fehlerbreite der Versuche, die auf etwa 10—20 % veranschlagt werden kann und vorläufig wohl kaum wesentlich zu verbessern sein dürfte, gestattet es nicht, eine derartige Aussage sicher zu machen. Wohl aber gestattet sie es, mit aller Sicherheit die um-

Tabelle 9 ⁽¹⁰⁾.

Psammechinus, Katalase: 4 Eier, 60 Minuten bei 0°.

Fett + Dotter + Nucleus 55 %, Mitochondrien 4 %, Matrix 41 %.

	Aktivität $k \times 10^5$		Volumina O/U	Matrix O/U	Aktivität O/U
	gefunden	Mittel			
Intakte Eier	44 47	49			
Oberteile (O)	21 20 18	26 27 19			
Unterteile (U)	20 25 17	19 23 21	2.9	0.9	1.0

gekehrte Annahme, daß die beiden Enzyme ganz oder überwiegend granulär gebunden seien, zu verneinen.

Es erhebt sich nun die Frage, ob dieses Ergebnis mit den eingangs erwähnten cytologischen Befunden über die enzymatische Funktion der Granula vereinbart werden kann. Es gibt verschiedene Möglichkeiten zur Erklärung der Unübereinstimmung:

1. Die meisten cytologischen Befunde wurden an Material gewonnen, das in mehreren Beziehungen von dem von uns verarbeiteten abweicht. Es wird natürlich noch vieler Versuche bedürfen, ehe man darüber urteilen kann, ob die hier mitgeteilten Befunde allgemein oder nur für einzelne Zellarten gelten.

2. Die Angaben der Cytologen, um welche Enzyme es sich eigentlich handelt, sind im allgemeinen sehr vage und können aus methodischen Gründen auch kaum anders sein. Es wird meistens einfach von „Enzymen“ gesprochen und nur in wenigen Fällen waren speziellere Angaben über proteolytische Enzyme³, Amylase², oder Atmungsfermente^{4, 18} möglich. Peptidase oder Katalase als solche wurden unseres Wissens nie als granulär gebunden genannt und es ist natürlich durchaus möglich, daß diese beiden Enzyme eine Sonderstellung einnehmen. Bei der Katalase, als deren einzige physiologische Funktion häufig die möglichst schnelle Wegschaffung des als Zwischenprodukt des Stoffwechsels auftretenden und in höheren Konzentrationen toxischen Wasserstoffperoxydes angesehen wird, wäre die Annahme einer solchen auf möglichst diffuser Verteilung und Allgegenwart beruhenden Sonderstellung sogar recht naheliegend. Schwieriger ist es, auf Grund unserer bisherigen Kenntnisse über die Funktion der Peptidase diesem Enzym eine ähnliche Rolle zuzuschreiben, doch kann dies gewiß nicht von vornherein ausgeschlossen werden. Wir wollen jedenfalls auf Grund der hier mitgeteilten Versuche auf andere Enzyme ebensowenig wie auf andere Tierarten schließen.

3. Eine dritte Möglichkeit, die cytologischen und die histochemischen Befunde unter einen Hut zu bringen, liegt darin, daß man die als Enzymträger angesprochenen Granula nicht als Träger, sondern als Produzenten von Enzym betrachtet. Besonders die Cytologie der Drüsenzellen bietet viele Anhaltspunkte für eine solche Auffassung. Wir können, wie oben angedeutet, auf Grund der hier mitgeteilten Versuche nicht ausschließen, daß Peptidase oder Katalase von, sagen wir, den Mitochondrien in die umgebende Matrix sezerniert werde, vorausgesetzt, daß der Sekretionsvorgang nicht eine Anhäufung von unter unseren Versuchsbedingungen aktivem Enzym in den betreffenden Partikeln mit sich führt. Nur dieser letztere Fall kann ausgeschlossen werden. — Wie man sieht, öffnet sich hier eine Fülle von Problemen (wir weisen nur beispielsweise auf die Rolle eventueller Zymogene sowie auf die mögliche Verbindung mit den Eigenschaften der sogenannten Lyo- und Desmoenzyme hin), auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, die aber hoffentlich weiterer experimenteller Bearbeitung zugänglich sein werden.

¹⁸ A. E. NAVEZ und E. B. HARVEY, Biol. Bull. 69 (1935) 342.

4. Schließlich läge die Möglichkeit vor, daß Granula, welche in der ungestörten Zelle als Enzymträger fungieren, ihren Enzymgehalt beim Zentrifugieren an das umgebende Medium abgeben. Ein solches Verhalten scheint uns unwahrscheinlich angesichts der Tatsache, daß der Effekt des Zentrifugierens, wie in Abschnitt II angeführt, so schnell und spontan wieder aufgehoben wird. Die Dislokation zweier Endoenzyme würde wohl zweifellos als eine so schwere Störung des chemischen Arbeitssystems der Zelle anzusehen sein, daß man sich eine prompte Wiederaufnahme der normalen Zellaktivität nach dem Zentrifugieren schwer vorstellen könnte, zumal diese Enzyme ja, wie die Versuche zeigen, keineswegs sofort wieder an ihre hypothetischen Träger gebunden würden.

Wir glauben also, das in der Einleitung gestellte Problem bis auf weiteres als in dem Sinne gelöst betrachten zu dürfen, daß für die Enzyme Dipeptidase und Katalase und die untersuchten Zellarten eine zumindest ganz überwiegende Lokalisation in der Matrix anzunehmen ist. Hieraus kann noch nicht der Schluß gezogen werden, daß es sich um eine homogene Enzymverteilung nach Art einer kolloidalen Lösung in wäßriger Phase handelt, da wir zu einer solchen Aussage noch zu wenig über die Natur der Matrix wissen. Es gibt Anzeichen dafür, daß auch dieser Zellbestandteil, obwohl im Mikroskop homogen erscheinend, eine gewisse Struktur besitzt. Die Frage des Zusammenhanges einer solchen eventuellen Struktur mit den enzymatischen Funktionen muß künftiger Bearbeitung überlassen werden.

Schließlich möchten wir noch darauf aufmerksam machen, daß wir in einer früheren Arbeit (¹², vgl. auch ¹) selbst auf die Möglichkeit der granulären Enzymbindung und die anscheinende Stützung dieser Annahme durch T. PHILIPSON'S Versuche ¹² hingewiesen haben.

Wir schrieben damals (nach der Besprechung einiger Vitalfärbungsversuche an zentrifugierten Psammechinuseiern): „Obwohl also dieses Verhalten die oben erwähnte Hypothese über die enzymatische Funktion der Mitochondrien zu stützen scheint, möchten wir doch mit aller Deutlichkeit hervorheben, daß die Peptidaseaktivität natürlich auch an alle anderen, bekannten oder unbekannten Formelemente der Eizelle geknüpft sein kann, vorausgesetzt, daß sie beim Zentrifugieren das beschriebene Verhalten zeigen. Eine Entscheidung über die enzymatische Rolle der Mitochondrien kann, wenn überhaupt, nur durch quantitative Angaben herbeigeführt werden. Solche Angaben können wir jedoch vorläufig nicht machen.“

Diese, wenn auch mit größten Vorbehalten ausgesprochene, Hypothese einer Bindung der Peptidase an Mitochondrien ist also angesichts der seither angestellten und hier mitgeteilten quantitativen Versuche fallen gelassen worden.

Zusammenfassung.

Die Lokalisation von Peptidase und Katalase in einigen Zellarten wurde durch direkte enzymatische Analyse einzelner Zellteile studiert. In allen untersuchten Fällen wurde gefunden, daß die genannten Enzyme der hyalinen Grundsubstanz des Cytoplasmas folgen und nicht in nachweisbaren Mengen an granuläre Zellbestandteile oder an den Zellkern gebunden sind.

4. Schließlich läge die Möglichkeit vor, daß Granula, welche in der ungestörten Zelle als Enzymträger fungieren, ihren Enzymgehalt beim Zentrifugieren an das umgebende Medium abgeben. Ein solches Verhalten scheint uns unwahrscheinlich angesichts der Tatsache, daß der Effekt des Zentrifugierens, wie in Abschnitt II angeführt, so schnell und spontan wieder aufgehoben wird. Die Dislokation zweier Endoenzyme würde wohl zweifellos als eine so schwere Störung des chemischen Arbeitssystems der Zelle anzusehen sein, daß man sich eine prompte Wiederaufnahme der normalen Zellaktivität nach dem Zentrifugieren schwer vorstellen könnte, zumal diese Enzyme ja, wie die Versuche zeigen, keineswegs sofort wieder an ihre hypothetischen Träger gebunden würden.

Wir glauben also, das in der Einleitung gestellte Problem bis auf weiteres als in dem Sinne gelöst betrachten zu dürfen, daß für die Enzyme Dipeptidase und Katalase und die untersuchten Zellarten eine zumindest ganz überwiegende Lokalisation in der Matrix anzunehmen ist. Hieraus kann noch nicht der Schluß gezogen werden, daß es sich um eine homogene Enzymverteilung nach Art einer kolloidalen Lösung in wäßriger Phase handelt, da wir zu einer solchen Aussage noch zu wenig über die Natur der Matrix wissen. Es gibt Anzeichen dafür, daß auch dieser Zellbestandteil, obwohl im Mikroskop homogen erscheinend, eine gewisse Struktur besitzt. Die Frage des Zusammenhanges einer solchen eventuellen Struktur mit den enzymatischen Funktionen muß künftiger Bearbeitung überlassen werden.

Schließlich möchten wir noch darauf aufmerksam machen, daß wir in einer früheren Arbeit (¹², vgl. auch ¹) selbst auf die Möglichkeit der granulären Enzymbindung und die anscheinende Stützung dieser Annahme durch T. PHILIPSONS Versuche ¹² hingewiesen haben.

Wir schrieben damals (nach der Besprechung einiger Vitalfärbungsversuche an zentrifugierten Psammechinuseiern): „Obwohl also dieses Verhalten die oben erwähnte Hypothese über die enzymatische Funktion der Mitochondrien zu stützen scheint, möchten wir doch mit aller Deutlichkeit hervorheben, daß die Peptidaseaktivität natürlich auch an alle anderen, bekannten oder unbekannten Formelemente der Eizelle geknüpft sein kann, vorausgesetzt, daß sie beim Zentrifugieren das beschriebene Verhalten zeigen. Eine Entscheidung über die enzymatische Rolle der Mitochondrien kann, wenn überhaupt, nur durch quantitative Angaben herbeigeführt werden. Solche Angaben können wir jedoch vorläufig nicht machen.“

Diese, wenn auch mit größten Vorbehalten ausgesprochene, Hypothese einer Bindung der Peptidase an Mitochondrien ist also angesichts der seither angestellten und hier mitgeteilten quantitativen Versuche fallen gelassen worden.

Zusammenfassung.

Die Lokalisation von Peptidase und Katalase in einigen Zellarten wurde durch direkte enzymatische Analyse einzelner Zellteile studiert. In allen untersuchten Fällen wurde gefunden, daß die genannten Enzyme der hyalinen Grundsubstanz des Cytoplasmas folgen und nicht in nachweisbaren Mengen an granuläre Zellbestandteile oder an den Zellkern gebunden sind.

The Size of Polysaccharide Molecules

By

W. N. HAWORTH

University of Birmingham, England

Korr. ausw. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

(Eingegangen am 31. 8. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 10. 1936)

By the chemical assay of the end group in a methylated cellulose it was found by HAWORTH und MACHEMER¹ that this derivative existed as a long open-chain structure and that the chain length of this product corresponded to about 200 glucose members or groups or a molecular weight of about 40000. It was then pointed out in that paper that we regarded this value as the average lower limit of the unit of the macro molecule. It was added that although it is of interest it is of no vital concern to the study of the intimate structure of cellulose whether this value is to be increased to 100000 for native cellulose. At the same time it is of immense general importance that the approximate limiting figure for the molecular size of all such polysaccharides should be investigated and experiments which have been continued in my laboratories have confirmed the above results. Using high viscosity cellulose from cotton linters, methylated celluloses have been prepared having viscosities corresponding to 250 and 340 glucose units, based on the STAUDINGER factor. Higher viscosities than these are obtained if the cellulose is not fully methylated. In all cases it has been observed that the end group method of measurement shows a chain length of about 200 glucose units. Specimens of very much higher viscosity are also under examination and will be reported on shortly.

It is possible that some common fundamental factor is operating to determine the very large molecular size of polysaccharide molecules. Consequently it would seem undesirable to limit the investigation of this problem to the study of a single polysaccharide. The factors underlying these questions can best be investigated by a general study of many types of carbohydrate and this has been attempted. The application of the chemical end group method to starches is facilitated both by the relative ease of methylation in this series and by the comparatively high

¹ J. chem. Soc. London 1932, 2270.

proportion of tetramethyl glucose liberated on hydrolysis of the fully methylated derivatives. An extensive examination has therefore been undertaken with the object of investigating the relationships between the values for the particle size and molecular weight determined by viscosity, osmotic pressure, and the end group method.

Firstly, the standard procedure was adopted. A non-reducing starch acetate was formed under carefully controlled conditions and this was subjected to simultaneous deacetylation and methylation by methyl sulphate and sodium hydroxide. In this way it was found that for potato starch, soluble starch (commercial A. R. sample), maize starch, and waxy maize starch the percentage of tetramethyl glucose given on hydrolysis was 4.5% corresponding to a chemical chain length of 24 to 26 units of glucose or a molecular weight of approximately 4000. The conditions were then varied in that acetates of different viscosities were prepared from a given sample of starch. In every instance it was ascertained that the reducing power of the acetate was negligible, the iodine number being the same as for the original sample of unacetylated starch and the copper number showed only slight variation, the acetates of lower viscosity having the higher copper number. It should be noted that the copper numbers even for the least viscous acetate are of the same order and indeed less than those recorded by RICHARDSON, HIGGINBOTHAM, and FARROW² for unmodified starches. On methylation, viscous methyl derivatives were obtained from the viscous acetates and less viscous methyl derivatives from the less viscous acetates. The observed chemical chain length was in all cases 24—26 glucose units. In other experiments the starches were methylated directly, without preliminary transformation to the acetate, and by modification of the experimental conditions methylated starches of very varied viscosities were obtained corresponding, on the basis of the older calculation used by STAUDINGER for cellulose, to an apparent molecular weight of 7000 rising to 100000. In these experiments no acid reagent came into contact with the starch during the whole of the procedure by which the fully methylated derivatives were obtained. On hydrolysis of this series of methylated starches the observed chemical chain length calculated from the yield of tetramethyl glucopyranose was again 24—26 glucose units. Osmotic

² SHIRLEY Inst. Mem. 14 (1935) 63.

pressure measurements determined for these products seemed to indicate that the particle weight corresponds to approximately 5 to 6 times the values derived from the viscosity data.

Precisely similar results have been obtained with potato starch, and with both this and maize starch it has been observed that when direct methylations are carried out in the cold without passing through the acetate, or when viscous acetates are methylated at low temperatures, the resulting methylated derivatives have a high viscosity. It is possible to obtain in this way methylated starches of apparent molecular weight 100000 (from the older viscosity data) and with a methoxyl content of only 43—44 %. On further methylation even under the same mild conditions it is invariably found that as the methoxyl content rises the viscosity falls. It follows therefore that beyond a certain methoxyl content further methylation is impossible without simplification of the molecular aggregate. This is to be regarded as significant evidence in favour of the aggregation hypothesis which has already been advanced. On this view starch consists of comparatively short chains which are capable of undergoing aggregation to very large units of enormous particle size and conversely can undergo disaggregation at least partially. There can be no question of chemical degradation during the final phase of the methylation process, since the yield of tetramethyl glucose obtained from the viscous methylated starch of methoxyl content 43 %, is almost identical with that from the less viscous fully methylated derivative having methoxyl content 45 %.

There is thus abundant evidence that under various conditions starch can be acetylated without appreciable rise in the reducing power. The acetates can possess all degrees of viscosity. By direct methylation without passing through the acetate, or by methylation of the above acetates, derivatives of varying degrees of viscosity can be obtained. It would appear that there is no relationship subsisting between viscosity and the observed chemical chain length, which remains invariable for specimens of undegraded starch derivatives. As soon as hydrolytic degradation of starch into dextrans is deliberately attempted the value for the chemical assay of the end group diminishes progressively.

Facts of similar interest have been obtained by the study of glycogen from several sources, namely, from rabbit liver, fish liver and fish muscle. From some of these sources the chemical end group method of investigation has given values corresponding to

12 glucose units in the chain and in other cases to 18 glucose units. Viscosity measurements, using again the STAUDINGER formula developed for cellulose, are in agreement with these values. On the other hand the osmotic pressure measurements obtained by using a cellophane membrane show very much higher particle sizes. This method has been developed in my laboratory by CARTER and RECORD³. The values vary between 3400 and 5400 glucose units in the methylated glycogens from the rabbit, haddock, hake and dogfish. Still higher values were found for the acetylated specimens. These values are so large that they show no comparison with the corresponding derivatives of starch or with the viscosity values. Two samples of methylated starch showed osmotic pressures corresponding in particle sizes to 630 and 140 glucose units. In these instances the sample which gave solutions of higher viscosity exerted the lower osmotic pressure. On the other hand two samples of methylated starch dextrans of short chain length exhibited osmotic pressures indicating the presence of 23 and 24 glucose units and these results are not far removed from the end group value of 12 and 9 determined by chemical methods.

With the polysaccharide inulin it has already been shown⁴ by the chemical end group method of assay that methylated inulin corresponds to a chain of about 30 fructose units. The osmotic pressure determinations have confirmed exactly this estimate of chain length. On the other hand the viscosity value in this case is exceedingly low and if the same factor as was used by STAUDINGER for cellulose is employed these viscosity data point to the presence of only 9 fructose units. The probable reason for this wide disparity is commented upon by the present writer in his Presidential Address to the British Association for the Advancement of Science, Chemistry Section, 1935, page 32. It was there pointed out that configurational or spatial arrangements of a model must affect very widely the factors underlying viscosity measurements and in the case of inulin the spacing of the chemical structure demands that the molecule is arranged as a laminated series of fructofuranose rings which are not joined end to end as in the case of cellulose or starch.

It has never been claimed by the present author that the chemical end group method of determination of chain length

³ J. Soc. chem. Ind. 1936, 218.

⁴ HAWORTH, HIRST, and PERCIVAL, J. chem. Soc. London 1932, 2384.

corresponds with the particle size. The view advanced in earlier papers has been that there is an aggregation of such chains which are joined by physical links or by co-ordination end to end. A measurement of particle size must take account of the physical molecule and the molecular aggregate. This may involve not only aggregation to increase the length of the chain but also the lateral combination between the chains. These factors must be recognised in any comparison of the molecular weights of cellulose, starch, glycogen, or other polysaccharides. A striking example is afforded in the case of the polysaccharide xylan. Here it was shown⁵ that the chemical unit of methylated xylan is composed of about 18 pentose residues. It was there suggested in view of physical measurements that four or more of these chains were grouped together by co-ordination or other type of union between the reducing end of the chain and an intermediate hydroxyl position of an adjoining chain.

⁵ HAWORTH, HIRST, and OLIVER, *J. chem. Soc. London* **1934**, 1917.

Die Ultraviolettabsorption und Orientierungspolarisation der binären Gemische: Allylsenfö-Piperidin

Von

R. KREMANN und O. FRUHWIRTH

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 11 Figuren im Text.

(Eingegangen am 5. 10. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 10. 1936)

Es wird mit erhöhter Genauigkeit die Messung der Ultraviolettabsorption der binären Gemische von Allylsenfö und Piperidin in Hexan als Lösungsmittel wiederholt und die Orientierungspolarisation derselben bestimmt. Sowohl die Extinktion im Bandenmaximum, wie die Orientierungspolarisation zeigen in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der Gemische durch ein scharfes Maximum die Existenz einer Additionsverbindung an. Diese wird auf Grund des Vergleiches der Absorptionskurve und des Dipolmomentes mit denen von Thioharnstoffen als ein Allyl-Piperidyl-Thioharnstoff angesprochen. Der Verlauf der Eigenschaftskurven in den Teilsystemen Allyl-Piperidyl-Thioharnstoff—Allylsenfö bzw. Piperidin entspricht nicht streng dem Massenwirkungsgesetz, sondern läßt auf bestimmte Assoziationsverhältnisse schließen, was besonders durch die Zerlegung der Orientierungs-Polarisationskurven in Teilkurven experimentell bestätigt werden konnte.

Im experimentellen Teil ist der Aufbau einer Apparatur zur Messung der Dielektrizitätskonstanten nach der Schwebungsmethode unter Kompensation der Leitfähigkeit des Mediums beschrieben.

Zum Studium binärer Gemische organischer Komponenten ist die Untersuchung des Systems Allylsenfö-Piperidin, als Vertreter der Systeme von Senfölen mit Aminen deshalb von Interesse, weil die beiden Komponenten polar stark verschieden sind, relativ hohe Affinität zueinander zeigen und unter hoher Wärmetönung zu äquimolaren Verbindungen zusammentreten, die schon einen Grenzübergang von Anlagerungsverbindungen zu echten Verbindungen darstellen. Denn man beobachtet nach KURNAKOW und ŽEMČUŽNY¹ eine besonders starke Wärmeentwicklung beim Mischen der Komponenten, die Zersetzungserscheinungen hervorruft und das Mischen im unverdünnten Zustande ohne Verfärbung unmöglich macht, und die Kurve der inneren Reibung in Abhängigkeit von der Konzentration besteht aus zwei steil ansteigenden Kurvenästen mit scharfem Schnitt bei der Zusammensetzung einer äquimolaren Verbindung.

¹ N. KURNAKOW und S. ŽEMČUŽNY, Z. physik. Chem. 83 (1913) 492.

Auch die Differenz der beobachteten und additiv berechneten Extinktionen im Maximum der Absorptionsbanden, im besonderen Falle der Gemische von Piperidin — das bei der Wellen-

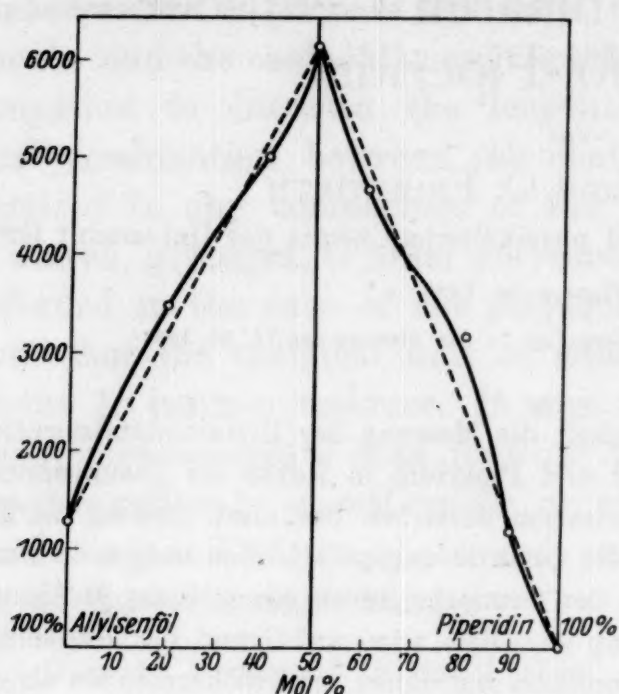
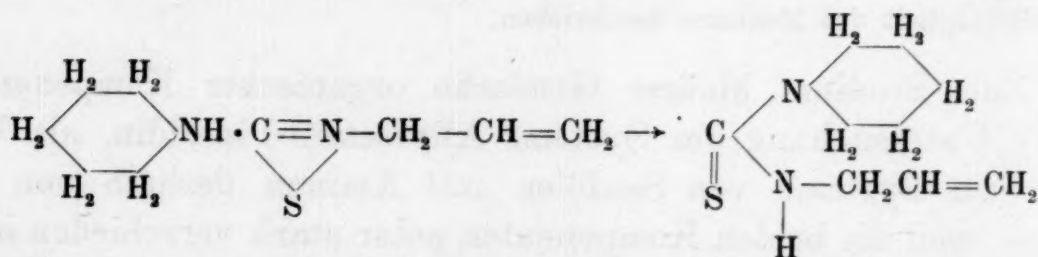


Fig. 1.

wird, deutet ebenso wie ein analoger Verlauf der Kurve der inneren Reibung darauf hin, daß sich eine Anlagerungsverbindung mit sehr hohem Affinitätswert bildet, ja wahrscheinlich eine chemische Verbindung, im besonderen Falle ein substituierter Thioharnstoff,



was durch die Aufspaltung der halbpolaren Stickstoff-Schwefelbindung ermöglicht wird. Die obige Strukturformel für die Senfölggruppe ergibt sich nach DADIEU³ aus Messungen des Ramanpektrums im Sinne der LEWISSchen Oktett-Theorie. Die Identität des äquimolaren Gemisches mit dem Allyl-Piperidyl-Thioharnstoff (A.-P.-Thioharnstoff) folgt aus dem Vergleich der Extinktionsmaxima von Thioharnstoff und des bei der Reaktion entstehenden Körpers, des äquimolaren Gemisches mit ziemlicher Sicherheit (siehe weiter unten), sowie aus den später zu besprechenden Momentmessungen.

² R. KREMANN und R. RIEBL, Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 372.

³ A. DADIEU, S.-B. Akad. Wiss. Wien (2a) **139** (1930) 653.

Auf Grund der Messungen von KREMANN und RIEBL (vgl. Fig. 1) hat nun mit großer Hingabe Herr HEROLD⁴ unter der Annahme, daß die Werte von $\Delta\epsilon$ der Gemische der äquimolaren Verbindung mit Allylsenföls einerseits, Piperidin andererseits additiv sind, bzw. die korrespondierenden $\log \epsilon$ -Werte durch einen stetigen Kurvenverlauf gekennzeichnet sind und einzelne von diesem Verhalten abweichende Punkte fehlerhaft seien, was auch damals unsere Meinung war, aus den experimentellen Extinktionswerten unter Zugrundelegung des Massenwirkungsgesetzes festgestellt, daß das Gleichgewicht der beiden Komponenten in der Verbindung zwischen einer völligen Umsetzung des verfügbaren Allylsenföls mit $K=0$ und einer immerhin sehr weitgehenden Umsetzung $K_1=0.0004$ liegen muß, da sich mittels dieser Zahlen die maximalen Extinktionswerte für die einzelnen Gemische innerhalb der Fehlergrenze in guter Übereinstimmung mit dem Experiment errechnen lassen, abgesehen aber von jenem Punkt, der besonders stark vom oben geschilderten additiven Verhalten abweicht und von HEROLD, sowie auch R. KREMANN und R. RIEBL als fehlerhaft angesehen worden war.

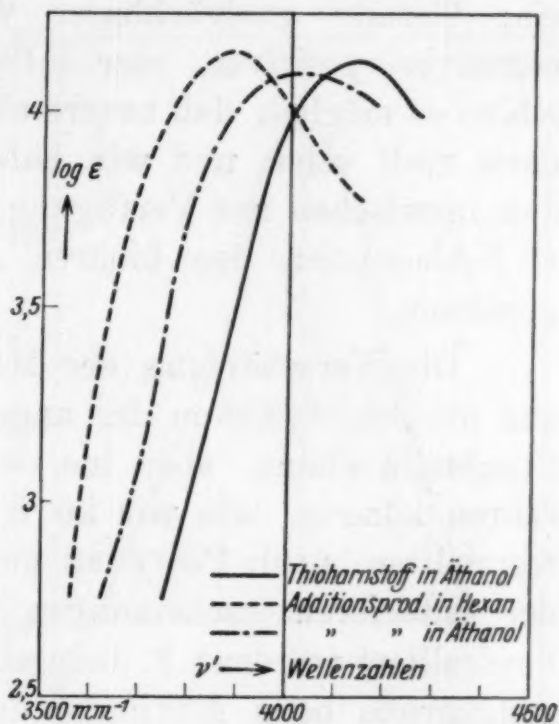


Fig. 2.

Die oben erwähnte Annahme, daß diese Anlagerungsverbindung mit großer Wahrscheinlichkeit ein Thioharnstoff ist, wird nach W. HEROLD dadurch gestützt, daß der Größenordnung nach die Wellenzahl und der Logarithmus der Extinktion des Bandenmaximums der Anlagerungsverbindung übereinstimmt mit dem Wert für Thioharnstoff, wie sie von W. HEROLD zu $\nu'=4200-4400 \text{ mm}^{-1}$ und $\log \epsilon=3.9-4.1$ geschätzt und in dieser Arbeit für unsubstituierten Thioharnstoff in Äthanol zu $\nu'=4141 \text{ mm}^{-1}$ und $\log \epsilon=4.119$ gemessen wurde (siehe ausgezogene Kurve v. Fig. 2).

Für die Anlagerungsverbindung ergeben sich nach R. KREMANN und R. RIEBL $\nu'=4033 \text{ mm}^{-1}$ und $\log \epsilon=4.090$ in Äthanol

⁴ W. HEROLD, Z. physik. Chem. (B) 29 (1935) 121.

(strichpunktierte Kurve v. Fig. 2)⁵ und nach R. KREMANN und O. FRUHWIRTH $\nu' = 3886$ und $\log \epsilon = 4.152$ in Hexan (gestrichelte Kurve v. Fig. 2)⁵. Für diesen Identitätsnachweis spielt Einfluß von Lösungsmittel und Substituenten nur eine untergeordnete Rolle.

Durch spätere Untersuchungen am Institut ergab sich aber, daß in binären Systemen mit einer polaren Komponente, wie das der Fall ist in beiden oben in Frage kommenden Systemen: A.-P.-Thioharnstoff-Allylsenföls bzw. Piperidin nie additiver durch eine Gerade ausdrückbarer Verlauf von ϵ vorliegt⁶, sondern negativer, positiver, oder S-förmig gekrümmter Verlauf. Daher schien es möglich, daß unsere als fehlerhaft angenommenen Punkte doch reell seien und wir haben durch exaktere Messungen mit den inzwischen zur Verfügung stehenden neuen Einrichtungen die *U-V*-Absorption des binären Allylsenfölgemisches noch einmal gemessen.

Die Verschärfung der Meßgenauigkeit erfolgte 1. dadurch, daß die Schichtdicken der angewandten Mikroküvetten, die durch Staubteile kleine, aber ins Gewicht fallende Veränderungen erfahren können, wie wir im weiteren Verlaufe unserer Versuche feststellten, nach PESTEMER und LITSCHAUER⁷ durch Beobachtung der Interferenzerscheinungen zwischen Deckglas und Küvette kontrolliert wurden; 2. dadurch, daß wir die Messung der Schwärzungsgrade beim Maximum der Extinktion der *U-V*-Absorption mittels des inzwischen von PESTEMER konstruierten und von der Firma Zeiss gebauten Polarisationsphotometers durchführen und so direkt beim Maximum genaue Extinktionsbestimmungen machen konnten. 3. Wurde statt in 0.1 mol. Lösung in Äthanol in 0.01 mol. Lösung des dipolfreien Hexans gearbeitet, einerseits um Beeinflussungen durch das Lösungsmittel auszuschalten, andererseits, um den Vergleich mit dem Verlauf der Orientierungspolarisation im betrachteten binären System, die natürlich nur in dipolfreiem Lösungsmittel meßbar war, anstellen zu können.

⁵ Die Verschiedenheit der $\log \epsilon$ -Werte der Fig. 2 von denen in Fig. 7 und 7a rührt daher, daß in Fig. 2 die Konzentrationsangabe auf A.-P.-Thioharnstoff in den Fig. 7 und 7a dagegen auf die Gemischkomponenten bezogen ist.

⁶ Solche additive *U-V*-Kurven sind bei binären Gemischen mit zwei unpolaren Komponenten zu erwarten. Beispiele hierfür sind schwer zu finden, da die meisten dieser Stoffe im Quarz-*U-V* keine Absorption zeigen, außer Benzol und gewisse symmetrisch substituierte Derivate desselben. Die Untersuchung solcher Systeme ist im Gange und wird Herr PESTEMER hierüber alsbald Bericht geben.

⁷ M. PESTEMER und B. LITSCHAUER, Mh. Chem. 65 (1935) 252.

Wie aus den Darlegungen im experimentellen Teil folgt und Fig. 3 es zeigt, ergab sich bezüglich der $U-V$ -Absorption auch bei der verschärften Meßmethode und im Hexan als Lösungsmittel ein grundsätzlich ganz analoger Verlauf der ϵ -Konzentrationskurve des binären Gemisches von Allylsenfö-Piperidin, wie bei der früheren Messung, d. h. also die ϵ -Konzentrationskurven in den binären Gemischen A.-P.-Thioharnstoff-Allylsenfö, bzw. Piperidin sind nicht additiv linear, sondern zeigen, da die früher als fehlerhaft angenommenen Punkte reell sind, S -förmigen Verlauf.

Diese Feststellung ändert natürlich grundsätzlich nichts an den Berechnungen HEROLDS und den aus ihnen gezogenen Schlüssen auf praktisch vollkommene Verbindungsbildung der Komponenten, weil er ja die vom additiven Verhalten stark herausfallenden Punkte unberücksichtigt gelassen hatte. Da nun deren Realität erwiesen ist, war es notwendig, für den nun experimentell einwandfreien S -förmigen Verlauf eine Erklärung zu finden. Eine solche liegt darin, daß in den beiden quasibinären Teilsystemen A.-P.-Thioharnstoff-Allylsenfö, bzw. A.-P.-Thioharnstoff-Piperidin, in die unser gesamtbinäres System wegen der von HEROLD zuerst nachgewiesenen praktisch vollkommenen Verbindungsbildung zu zerlegen ist, beide letztgenannten Komponenten assoziiert sind und in den Gemischen mit konstantem Lösungsmittelgehalt bei steigendem Thioharnstoffgehalt in steigendem Maße entassoziert werden.

Wenn wir die nicht unwahrscheinliche Annahme machen, daß die Assoziation der Komponenten vornehmlich durch Dipolkräfte bedingt wird, müßte sie sich auch in dem Verlauf der Kurve der Orientierungspolarisation kennzeichnen. Wir haben daher nach der im experimentellen Teil zu beschreibenden Methode die Kurve der Orientierungspolarisation des binären Ge-

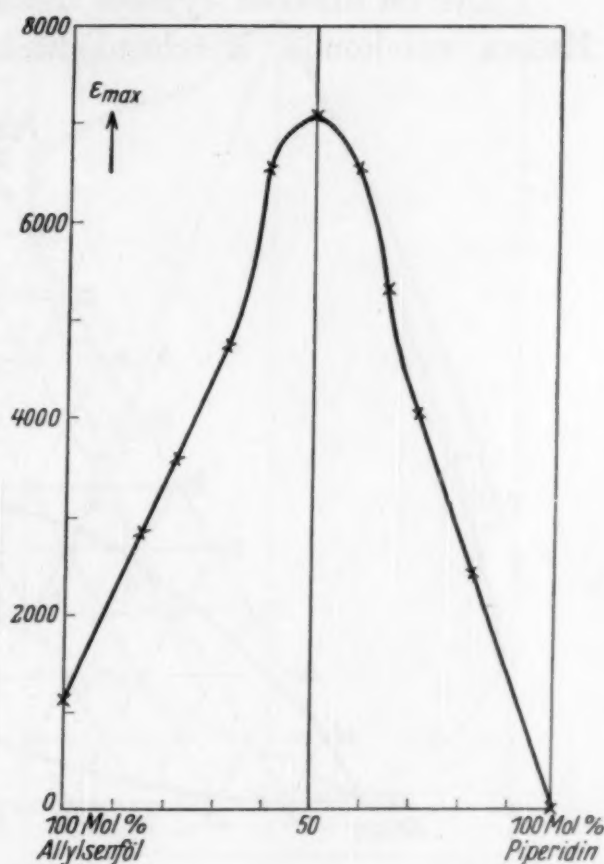


Fig. 3.

(strichpunktierte Kurve v. Fig. 2)⁵ und nach R. KREMANN und O. FRUHWIRTH $\nu' = 3886$ und $\log \epsilon = 4.152$ in Hexan (gestrichelte Kurve v. Fig. 2)⁵. Für diesen Identitätsnachweis spielt Einfluß von Lösungsmittel und Substituenten nur eine untergeordnete Rolle.

Durch spätere Untersuchungen am Institut ergab sich aber, daß in binären Systemen mit einer polaren Komponente, wie das der Fall ist in beiden oben in Frage kommenden Systemen: A.-P.-Thioharnstoff-Allylsenföls bzw. Piperidin nie additiver durch eine Gerade ausdrückbarer Verlauf von ϵ vorliegt⁶, sondern negativer, positiver, oder S-förmig gekrümmter Verlauf. Daher schien es möglich, daß unsere als fehlerhaft angenommenen Punkte doch reell seien und wir haben durch exaktere Messungen mit den inzwischen zur Verfügung stehenden neuen Einrichtungen die *U-V*-Absorption des binären Allylsenfölgemisches noch einmal gemessen.

Die Verschärfung der Meßgenauigkeit erfolgte 1. dadurch, daß die Schichtdicken der angewandten Mikroküvetten, die durch Staubeile kleine, aber ins Gewicht fallende Veränderungen erfahren können, wie wir im weiteren Verlaufe unserer Versuche feststellten, nach PESTEMER und LITSCHAUER⁷ durch Beobachtung der Interferenzerscheinungen zwischen Deckglas und Küvette kontrolliert wurden; 2. dadurch, daß wir die Messung der Schwärzungsgrade beim Maximum der Extinktion der *U-V*-Absorption mittels des inzwischen von PESTEMER konstruierten und von der Firma Zeiss gebauten Polarisationsphotometers durchführen und so direkt beim Maximum genaue Extinktionsbestimmungen machen konnten. 3. Wurde statt in 0.1 mol. Lösung in Aethanol in 0.01 mol. Lösung des dipolfreien Hexans gearbeitet, einerseits um Beeinflussungen durch das Lösungsmittel auszuschalten, andererseits, um den Vergleich mit dem Verlauf der Orientierungspolarisation im betrachteten binären System, die natürlich nur in dipolfreiem Lösungsmittel meßbar war, anstellen zu können.

⁵ Die Verschiedenheit der $\log \epsilon$ -Werte der Fig. 2 von denen in Fig. 7 und 7a rührt daher, daß in Fig. 2 die Konzentrationsangabe auf A.-P.-Thioharnstoff in den Fig. 7 und 7a dagegen auf die Gemischkomponenten bezogen ist.

⁶ Solche additive *U-V*-Kurven sind bei binären Gemischen mit zwei unpolaren Komponenten zu erwarten. Beispiele hiefür sind schwer zu finden, da die meisten dieser Stoffe im Quarz-*U-V* keine Absorption zeigen, außer Benzol und gewisse symmetrisch substituierte Derivate desselben. Die Untersuchung solcher Systeme ist im Gange und wird Herr PESTEMER hierüber alsbald Bericht geben.

⁷ M. PESTEMER und B. LITSCHAUER, Mh. Chem. 65 (1935) 252.

Wie aus den Darlegungen im experimentellen Teil folgt und Fig. 3 es zeigt, ergab sich bezüglich der U - V -Absorption auch bei der verschärften Meßmethode und im Hexan als Lösungsmittel ein grundsätzlich ganz analoger Verlauf der ϵ -Konzentrationskurve des binären Gemisches von Allylsenfö-Piperidin, wie bei der früheren Messung, d. h. also die ϵ -Konzentrationskurven in den binären Gemischen A.-P.-Thioharnstoff-Allylsenfö, bzw. Piperidin sind nicht additiv linear, sondern zeigen, da die früher als fehlerhaft angenommenen Punkte reell sind, S -förmigen Verlauf.

Diese Feststellung ändert natürlich grundsätzlich nichts an den Berechnungen HEROLDS und den aus ihnen gezogenen Schlüssen auf praktisch vollkommene Verbindungsbildung der Komponenten, weil er ja die vom additiven Verhalten stark herausfallenden Punkte unberücksichtigt gelassen hatte. Da nun deren Realität erwiesen ist, war es notwendig, für den nun experimentell einwandfreien S -förmigen Verlauf eine Erklärung zu finden. Eine solche liegt darin, daß in den beiden quasibinären Teilsystemen A.-P.-Thioharnstoff-Allylsenfö, bzw. A.-P.-Thioharnstoff-Piperidin, in die unser gesamtbinäres System wegen der von HEROLD zuerst nachgewiesenen praktisch vollkommenen Verbindungsbildung zu zerlegen ist, beide letztgenannten Komponenten assoziiert sind und in den Gemischen mit konstantem Lösungsmittelgehalt bei steigendem Thioharnstoffgehalt in steigendem Maße entassoziiert werden.

Wenn wir die nicht unwahrscheinliche Annahme machen, daß die Assoziation der Komponenten vornehmlich durch Dipolkkräfte bedingt wird, müßte sie sich auch in dem Verlauf der Kurve der Orientierungspolarisation kennzeichnen. Wir haben daher nach der im experimentellen Teil zu beschreibenden Methode die Kurve der Orientierungspolarisation des binären Ge-

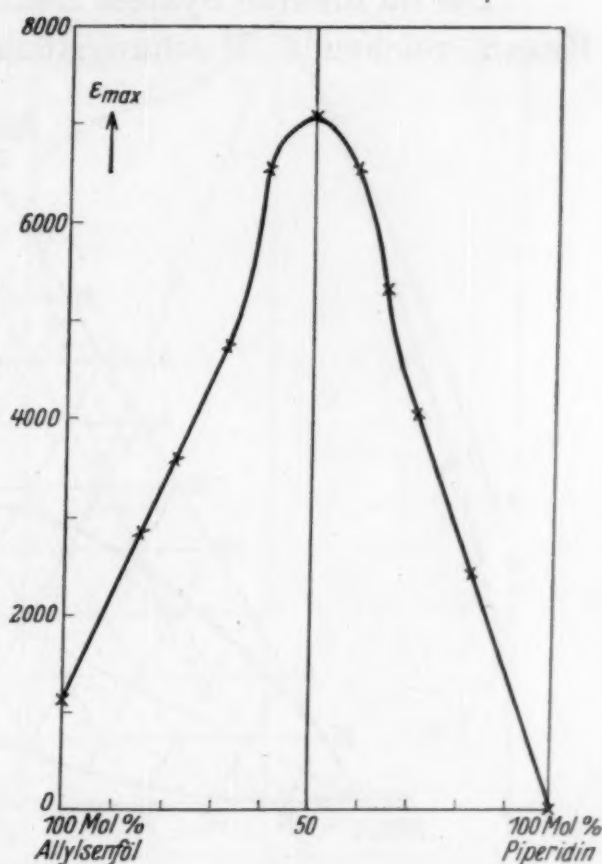


Fig. 3.

misches von Allylsenfö-Piperidin aus den von KREMANN und RIEBL ausgeführten Gründen im pseudobinären System, 0'8948 mol. in Benzol, untersucht.

Benzol wurde als unpolares Lösungsmittel gewählt um die Extinktionskurve mit der Kurve der Orientierungspolarisation vergleichen zu können und weil in dem unpolaren Hexan der gebildete substituierte Thioharnstoff in für die dielektrischen Messungen unzureichendem Maße löslich ist.

Die im binären System Hexan-Piperidin von 90—97·3 Gew. % Hexan reichende Mischungslücke erweitert sich nämlich, wie

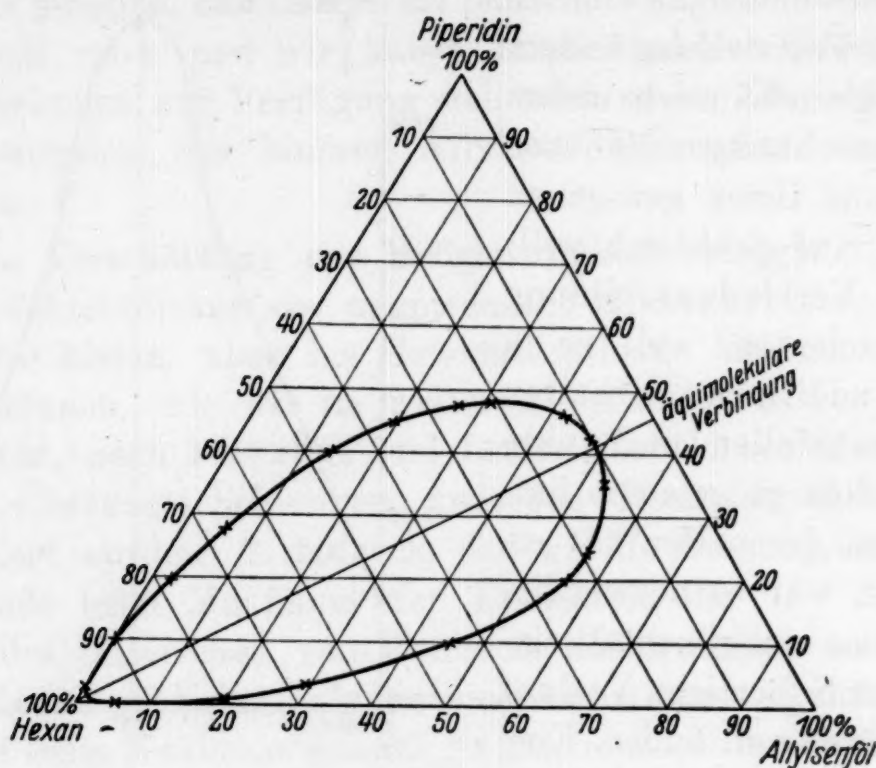


Fig. 4.

Fig. 4 zeigt, im ternären System mit Allylsenfö ganz erheblich, und zwar so, daß gerade die Anlagerungsverbindung verhältnismäßig am schwersten löslich wird, wie aus einschlägigen, im experimentellen Teil wiedergegebenen Versuchen von O. GÜBITZ, hervorgeht.

Wie aus beistehender Fig. 5, in der die spezifische totale Orientierungspolarisation $p_0 = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{1}{d} - \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \frac{1}{d}$ des gesamten Gemisches in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen ist, ersichtlich, ist der Verlauf dieser Kurve ganz ähnlich wie der der Extinktionskurven, die Orientierungspolarisation in den Teilsystemen A.-P.-Thioharnstoff-Allylsenfö bzw. A.-P.-Thioharnstoff-Piperidin ist nicht additiv, sondern zeigt im ersteren S-förmigen,

im letzteren leicht positiven Verlauf. Man kann alle diese gemeinsamen Beobachtungen unter der Annahme deuten, daß A.-P.-Thioharnstoff keine erhebliche Wirkung auf die Assoziation der beiden Komponenten ausübt, mit sinkender Konzentration der assoziierten Komponenten Allylsenföls bzw. Piperidin, d. h. bei steigendem A.-P.-Thioharnstoffgehalt, deren Konzentration und Assoziationsgrad abnimmt, beim äquimolaren Gemisch (reinem A.-P.-Thioharnstoff entsprechend) praktisch Null wird, wobei A.-P.-Thioharnstoff neben dem in konstanter Menge vorhandenem Benzol mit als entassoziierendes Lösungsmittel dient.

Nach HUNTER und PARTINGTON⁸ ist nun die Konzentrationsabhängigkeit der Orientierungspolarisation von Allylsenföls-Benzol bekannt. Für eine 0,8948 mol. Lösung, wie sie dem Allylsenfölpunkt unseres pseudobinären Gemisches entspricht, ist sie bis zu ihrem Nullwert, der mit dem äquimolaren Gemische korrespondiert (in dem eben nur ein geringer Teil Benzol durch Thioharnstoff ersetzt ist), in Fig. 5 als strichpunktierte Kurve 1 eingetragen.

Man darf unter der oben gemachten Voraussetzung mit einiger Annäherung sagen, daß diese Kurve den Beitrag für den Gesamtwert der Orientierungspolarisation des Allylsenföls darstellt, der einerseits entsprechend dessen abnehmender Konzentration bzw. mit steigendem A.-P.-Thioharnstoffgehalt unter gleichzeitig steigender Entassoziation abnimmt, weshalb die Teilkurve 1 gegen die Konzentrationsabszisse konvex, also negativ verläuft. Subtrahiert man diese Teilkurve graphisch von der Kurve der totalen Polarisation des Gemisches, erhält man auf Grund der bezüglichen, in Fig. 5 mit \times eingezeichneten Punkte,

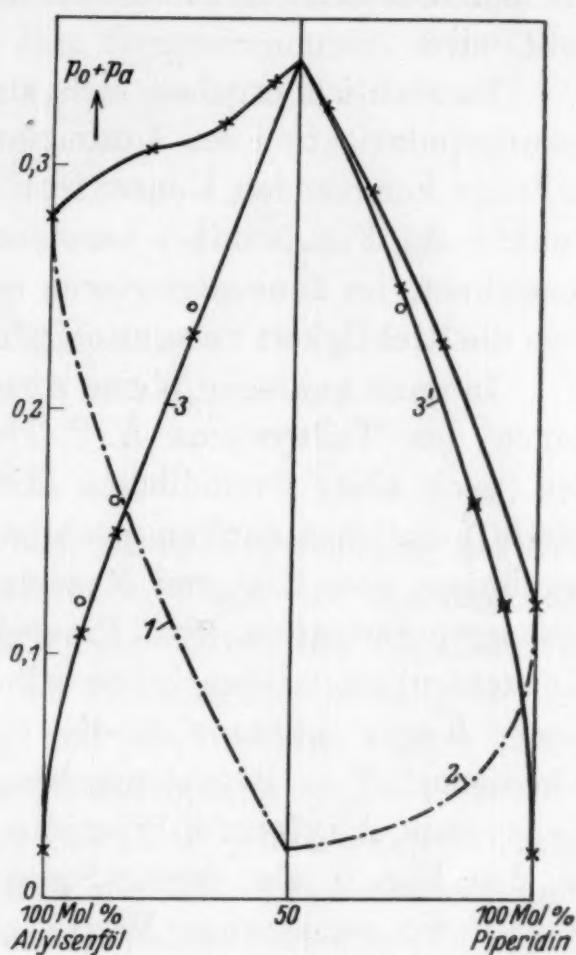


Fig. 5.

⁸ E. C. E. HUNTER und J. R. PARTINGTON, J. chem. Soc. London 1932, 2812.

eine Kurve 3, die die Bedeutung des so additiv ermittelten Beitrages des Thioharnstoffs für die Gesamtorientierungspolarisation hat.

Diese Kurve verläuft positiv und müßte grundsätzlich zusammenfallen mit dem Verlauf einer Kurve von A.-P.-Thioharnstoff 0'8948 mol. in Benzol bis zur Konzentration Null, falls die Entassoziation des wegen seines Momentes gleichfalls assoziiert anzunehmenden Thioharnstoffs durch Allylsenfö1 nicht beeinflußt wird.

Tatsächlich ergeben sich aus unseren Messungen der Orientierungspolarisation des äquimolaren Gemisches in Benzol in dem in Frage kommenden Konzentrationsgebiet, daß die so gemessenen Punkte (in Fig. 5 mit \circ bezeichnet) im verdünnten Gebiet ausgezeichnet, im konzentrierteren nahezu in die Kurve 3 fallen, was eben die Richtigkeit unserer obigen Annahmen und Schlüsse erweist.

In ganz analoger Weise wurde auch in der Totalpolarisationskurve des Teilsystems A.-P.-Thioharnstoff-Piperidin vermittelt der (nach einer freundlichen Mitteilung⁹, für die wir an dieser Stelle herzlichst danken möchten, uns bekannt gewordenen) Meßergebnisse von RAU und NARAYANASWAMY der Beitrag der Orientierungspolarisation von Piperidin in Benzol bei abnehmender Konzentration wieder in derselben Weise eingetragen. Mit Hilfe dieser Kurve müßte sich die eben erwähnte Beitragskurve von Thioharnstoff in Benzol ergeben, die identisch mit der aus dem Teilsystem Allylsenfö1-Piperidin abgeleiteten Kurve 3 wäre, und in der Fig. 5 als deren Spiegelbildkurve 3' erschiene, in die wieder die gemessenen Werte hineinfallen müssen. Dies ist bezüglich der verdünnten Systeme der Fall, in dem konzentrierteren Teil (Mittelteil von Fig. 5) sind nur kleine Abweichungen bezüglich der Identität von Kurve 3 und 3' als des Zusammenfallens mit den direkt experimentellen Werten — die Abweichungen liegen bei Kurve 3' entgegengesetzt wie bei Kurve 3 — festzustellen, was natürlich wegen der nötigen Hilfsannahmen verständlich, für die Hauptfrage aber belanglos wird.

Aus unseren Messungen der Orientierungspolarisation des Additionsproduktes, des Allyl-Piperidyl-Thioharnstoffs ergab sich dessen Moment zu $4'61 \cdot 10^{-18}$ e. s. E.

Es war nicht möglich, diesen Wert mit dem aus dem Moment des unsubstituierten Thioharnstoffs und dem Teilmoment

⁹ Als Ergänzung zur Arbeit: M. A. G. RAU und B. N. NARAYANASWAMY, Z. physik. Ch. (B) 26 (1934) 523.

der Substituenten berechneten Wert zu vergleichen, da die Momentmessung des unsubstituierten Thioharnstoffs, wegen ungenügender Löslichkeit in irgend einem unpolaren Lösungsmittel nicht durchführbar ist. Wir berechneten daher das Moment des A.-P.-Thioharnstoffs, ausgehend von dem nach ZAHN und MILES¹⁰ bekannten Moment des Kohlenstoffoxysulfids ($\mu_{\text{COS}} = 0.65 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. cm), dessen Struktur sich nach Elektroneninterferenzmessungen am COS Dampf von DORNT¹¹ als unsymmetrischer, gestreckter Stab erweist, und dem Gruppenmoment von CO in

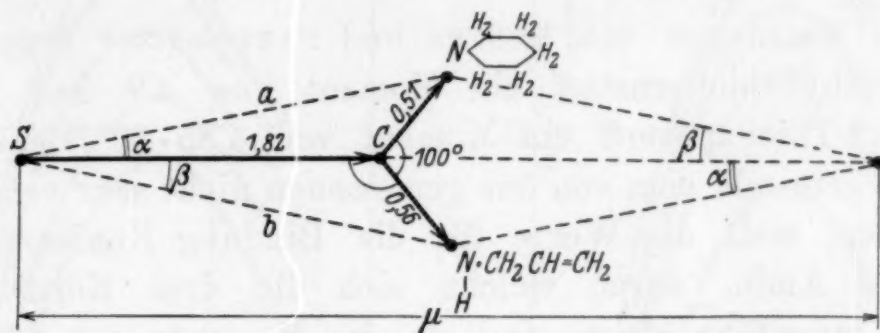


Fig. 6.

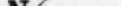
CO_2 ($\mu_{\text{CO}} = 1.17 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. cm), das unter Verwendung der Dispersionsformel des CO_2 von SMALLWOOD¹² mit der Annahme berechnet wurde, daß die Intensität einer ultraroten Eigenschwingung von den Momenten der an der Schwingung beteiligten Bindungen bestimmt wird. Aus dem, aus der Differenz obiger Werte erhaltenen Momentwerte für die C=S-Bindung ($\mu_{\text{CS}} = 1.82 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. cm) läßt sich das Moment des A.-P.-Thioharnstoffs unter der Voraussetzung berechnen, daß die am Thioharnstoff nach Messungen von WYCKOFF¹³ bekannten Valenzwinkel (siehe Fig. 6) bei Substitution am Stickstoff keine Änderung erfahren¹⁴. Die

¹⁰ C. T. ZAHN und J. B. MILES, *Physic. Rev.* **32** (1928) 497.

¹¹ R. W. DORNT, *J. Amer. chem. Soc.* **55** (1933) 4126.

¹² W. M. SMALLWOOD, *Physic. Rev.* **41** (1932) 164.

¹³ R. WYCKOFF, Z. Kristallogr. 81 (1932) 102.

¹⁴ Der Wert für die C—N  Bindung wurde aus den Werten

für das N-Methylpiperidin (0.91) nach HUNTER und PARTINGTON⁸ und dem Wert für 3 C—H Bindungen (0.4) zu $0.51 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. *cm* genommen, während das

Moment der C— $\overset{\text{H}}{\text{N}}\cdot\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ Bindung aus dem des Methyl-Allyl-Amins (geschätzt aus den Werten für das Allylamin 1'20, Methylamin 1'23 und Dimethylamin 0'97 zu 0'96) und den 3 C—H Bindungen zu $0'56 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. *cm* berechnet wurde.

Berechnung des Gesamtmomentes wurde so vorgenommen, daß zuerst unter Anwendung des Cosinussatzes die Vektoren a und b (Fig. 6) berechnet wurden:

$$a^2 = \mu_{\text{C-NC}_5\text{H}_{10}}^2 + \mu_{\text{C-S}}^2 - 2\mu_{\text{C-NC}_5\text{H}_{10}} \cdot \mu_{\text{C-S}} \cos 130^\circ.$$

Dann wurden die Winkel α und β und endlich das Gesamtmoment μ des *A.-P.-Thioharnstoffs* zu $4.40 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. cm ermittelt.

Aus den experimentellen Bestimmungen (s. hiezu Tab. 6 letzte Spalte) hat *A.-P.-Thioharnstoff* ein Dipolmoment¹⁵ von $4.61 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. cm.

Die Messungen von HUNTER und PARTINGTON⁶ ergaben für den *s*-Diäthyl-thioharnstoff ein Moment von 4.9 und für den *s*-Diphenyl-Thioharnstoff ein Moment von $4.85 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. cm, welche Werte mit dem von uns gemessenen nicht sehr verschieden sein sollen, weil die Werte für die Bindung Kohlenstoff substituiertes Amin, durch welche sich die drei Körper unterscheiden, ungefähr gleich sind, da die Momente der früher genannten Bindungen ihren Hauptanteil der Aminogruppe verdanken.

Die Übereinstimmung ist mit Hinsicht auf den Substituentenaustausch und die Annahme der Unveränderlichkeit des Winkels am C-Atom eine befriedigende.

Experimenteller Teil.

1. Meßmethode und Wiedergabe der Versuchsergebnisse der *U-V*-Messungen.

Die für die Messung der Ultraviolettabsorption verwendete Apparatur und verbesserte Methodik der Messungen ist die gleiche, wie sie bereits in den früheren Arbeiten z. B. von PESTEMER und LITSCHAUER⁷ beschrieben wurden. Im besonderen wurde zur Bestimmung der Absorptionsmaxima, mittels einer Wasserstofflampe zwei Doppelspektren mit Differenzen von ungefähr 0.02 im Log. des Extinktionskoeffizienten ober- und unterhalb des schon vorher mittels Funkenspektrums festgestellten Maximums aufgenommen, außerdem auf jede Platte oben und unten ein Vergleichs-Funkenspektrum zwecks Ausmessung der Wellenzahlen auf der Platte, sowie ein ungeschwächtes Wasserstoffspektrum, um eine Verschiedenheit der beiden Teilspektren, deren Schwärzungsgrad beim Ausmessen verglichen wird, fest-

¹⁵ Die Ultrarotpolarisation wurde mit 10% von P_{E1} angenommen.

zustellen und messen zu können. Es wurden durchwegs Agfa Chromo-Isolar-Platten verwendet. Die Schwärzungsdifferenz wurde mit dem PESTEMER'schen Photometeraufsatz als Okular eines Meßmikroskopes ausgemessen. Die bei den Frequenzen der maximalen Absorption am Photometer abgelesenen Schwärzungswerte wurden in einem Ordinatensystem gegen die dazugehörigen

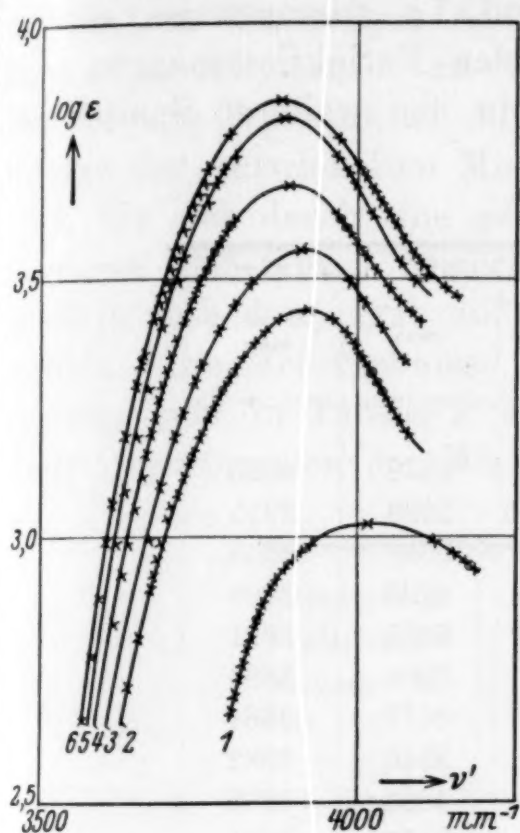


Fig. 7.

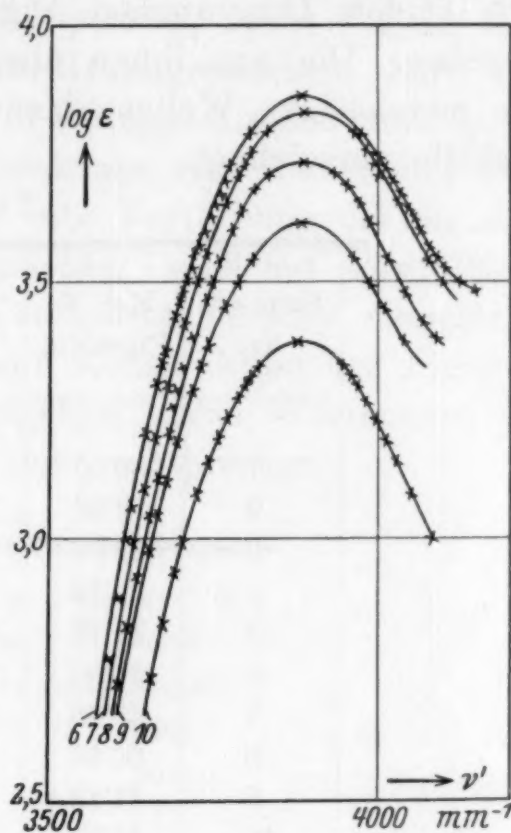


Fig. 7a.

Extinktionen aufgetragen und in dieser Kurve der Extinktionswert für den Schwärzungsgrad des reinen Wasserstoffspektrums bei der Frequenz des Absorptions-Maximums abgelesen. Der so extrapolierte Wert der Extinktion ist die maximale Extinktion der betreffenden Absorptionsbande.

Als Lösungsmittel wurde, um den Dipoleinfluß des von KREMANN und RIEBL verwendeten Aethanols zu vermeiden, Hexan verwendet. Bei diesem mußte aber in sehr großer Verdünnung (0.0136 Mole im Liter) gemessen werden, da die Mischungslücke des Systems Allylsenfö-Piperidin-Hexan weit in die hexanreichsten Gemische reicht.

Allylsenfö von der Österreichischen Heilmittelstelle, wurde sorgfältig mit Natriumsulfat getrocknet und zwei Mal fraktioniert destilliert, das

Piperidin, reinst von MERCK, bis zur Reaktionslosigkeit über Natrium am Wasserbad erhitzt und dann von Natrium im Va-

kuum abdestilliert, und das als Lösungsmittel verwendete *Hexan* aus Petroleum von KAHLBAUM wurde durch Fraktionieren, zwischen Siedegrenzen 66·2—67·2° 725 mm Hg gereinigt. Es besteht höchstwahrscheinlich aus einem Gemisch von Isomeren. Die den in der zweiten Spalte der Tabelle charakterisierten Gemische bzw. ihren Komponenten 1—11 entsprechenden Extinktionskurven, sind in den beiden Diagrammen Fig. 7 und 7a auszugsweise wiedergegeben. Die aus ihnen abzuleitenden Extinktionsmaxima und die zugehörigen Wellenzahlen sind in den weiteren Spalten der Tabelle verzeichnet.

Tabelle 1.

Gemisch Nr.	Mol % Piperidin	$\log \epsilon_{\max}$	ϵ_{\max}	$\nu'_{\max} \text{ mm}^{-1}$
1	0·00	3·030	1072	4020
2	16·66	3·453	2838	3915
3	23·07	3·560	3631	3908
4	33·33	3·681	4798	3898
5	41·18	3·818	6577	3891
6	50·00	3·851	7096	3886
7	58·82	2·818	6577	3884
8	66·66	3·728	5346	3882
9	71·43	3·612	4093	3882
10	83·33	3·394	2477	3881
11	100·00	0·000	0	

2. Die Bestimmung der Mischungslücke des ternären Systems Allylsenfö-Piperidin-Hexan.

Zum Zwecke der Untersuchung der Ultraviolettabsorption und der Orientierungspolarisation der binären Gemische von Allylsenfö-Piperidin schien es uns zweckmäßig, als Lösungsmittel das praktisch dipolmomentfreie und chemisch inerte Hexan zu wählen, das sich anscheinend sowohl mit Piperidin als auch mit Allylsenfö vollständig mischte. Bei näherer Untersuchung ergab sich jedoch, daß einerseits das der Verbindung beider Komponenten entsprechende äquimolare Gemisch im Hexangemisch schwer löslich ist, andererseits im binären System Hexan-Piperidin eine Mischungslücke vorliegt, die sich weit ins ternäre System Hexan-Allylsenfö-Piperidin erstreckt. O. GÜBITZ hat nun die genaue Grenze dieser Mischungslücke mittels des FARADAY-TYNDALL-Effektes festgelegt.

Zu diesem Zwecke wurde zu mittels Mikrobüretten hergestellten binären Gemischen bestimmter Zusammensetzung je die dritte Komponente aus einer ebensolchen Bürette bei 25° C unter Umschütteln zufließen gelassen, bis bei seitlicher Betrachtung durch Auftreten bzw. Verschwinden von Streulicht der Bereich zweier flüssiger Phasen zu erkennen war. Bei der Herstellung der binären Mischungen Allylsenfö-Piperidin, sowie bei der Zugabe von Allylsenfö zu Piperidin-Hexangemischen, bzw. bei Zugabe von Piperidin zu Allylsenfö-Hexangemischen mußte, da infolge der entwickelten Mischungswärmen eine Zersetzung auftritt, die sich durch eine gelbe bis rote Verfärbung der an sich farblosen Substanzen bemerkbar machte, zunächst sorgfältigst gekühlt und dann erst auf die Versuchstemperatur eingestellt werden. Die Meßergebnisse, die zur Konstruktion der Figur 4 dienten, sind in Tabelle 2 wiedergegeben, deren Wertepaare jeweils Grenzpunkten der Mischungslücke entsprechen.

Tabelle 2.

Gewicht % Allylsenfö	Gewicht % Piperidin	Gewicht % Hexan
—	2·7	97·3
—	10·0	90·0
2·9	19·4	77·7
5·4	28·4	66·2
13·15	40·25	46·6
19·4	45·4	35·2
26·9	47·5	25·6
31·25	48·0	20·75
42·45	46·1	11·45
44·75	44·75	10·5
52·9	35·3	11·8
56·5	24·2	19·3
56·3	19·7	24·0
45·2	9·6	45·2
29·8	4·2	66·0
29·0	3·3	67·7
19·8	1·2	79·0
5·0	1·2	95·0

3. Die FRUHWIRTHsche Meßanordnung zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten.

Von den beiden üblichen, auf einer vergleichenden Kapazitätsmessung beruhenden Methoden der Messung der Dielektrizitätskonstanten, der Resonanz- und Schwebungsmethode, haben wir

im Verlaufe unserer Untersuchungen der letzteren den Vorzug gegeben, da bei ersterer sich Fehler auf Grund von Zieherscheinungen ergaben, wodurch die Messungen nicht reproduzierbar waren. Dieser Arbeit werden eine Reihe methodisch ähnlicher folgen, und wir wollen deshalb unsere Anordnung hier näher beschreiben.

Bei der verwendeten Schwebungsmethode handelt es sich im Prinzip immer um zwei Oszillatoren, die bei geringer Verschiedenheit der erzeugten Frequenzen eine Schwebungsfrequenz

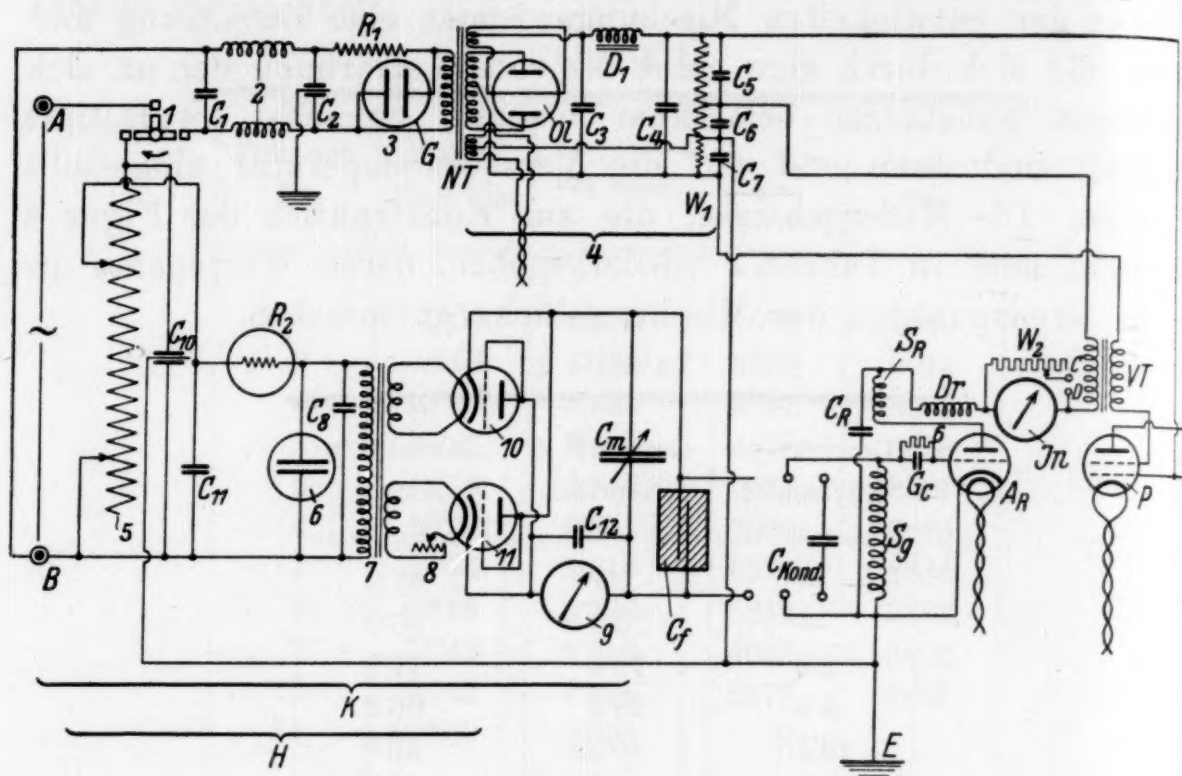


Fig. 8. (Beschreibung der Bestandteile S. 333.)

liefern, deren Größe akustisch mit einer anderen gegebenen verglichen werden kann.

Zur Vermeidung der Zieherscheinungen, wurde ein Sender weggelassen und dafür die Trägerwelle des Ortssenders (5 km Entfernung) verwendet, welcher durch Kristallsteuerung und andere Präzisionseinrichtungen eine sehr große Frequenzkonstanz aufweist. Wie Fig. 8 zeigt, treffen die hochfrequenten Schwingungen des Ortssenders auf die Selbstinduktion S_g , die zugleich als Rahmenantenne wirkt, und erzeugen bei eingeschaltetem Oszillator bei geringer Verschiedenheit von dessen Frequenz einen Schwebungsstrom, der von der Oszillatordröhre A_R gleichgerichtet wird, weshalb dieselbe auch als Audion geschaltet ist. Die Oszillatordröhre wirkt aber auch als Röhrenvoltmeter, weil sich in ihrem Anodenkreis ein Meßinstrument in Kompensationsschaltung

befindet, das die Stärke des Anodenstromes mißt. Dieser schon niederfrequente Teil wird vom hochfrequenten durch die Hochfrequenzdrossel Dr getrennt. Die Verstärkung besorgt eine transformatorisch (VT) gekoppelte Penthode P.

Beschreibung der Bestandteile zur Schaltung in Fig. 8.

1	Umschalter
2	Drosselspulen, je 500 Windungen, 0,5 Kupfer isoliert
3	Glimmröhrenstabilisator, Lorentz TRT 10
4	Netzteil
5	Widerstand, drahtgewickelt, 10 und 300 Ohm
6	Glimmlampe, Normaltype mit ausgebautem Widerstand
7	Heiztransformator, 150 V : 2×2 (×2) Volt
8	Drahtgewickelter Widerstand, veränd. max 3 Ohm
9	Milliamperemeter (Nullinstrument)
10 und 11	Widerstands-Verst. Röhren, indir. geheizt, 4 V, 1 A.
C ₁	Blockkond. 500 V. Prüfsp. 0,5 mF
C ₂	" 500 " " 2×0,5 mF
C _{3, 4, 5, 6, 7} . . .	" 1000 " " 2 mF
D ₁	Eisenkerndrossel 0,5 mH
C _{8, 9, 10, 11} . . .	Blockkond. 1000 V Prüfsp. 0,5 mF
C _m	Meßkondensator
C _f	Flüssigkeitskondensator
C _{kond.}	Kontrollkondensator
G _e	Gitterkond. 3 Meg Ohm
W ₁	Kohlenwiderstand, 10.000 Ohm
R ₂	Glühlampenwiderstand (Metallfaden) 110 V, 15 W
R ₁	" " 220 " 75 "
W ₂	Widerstand, drahtgew. 10.000 Ohm, veränderlich
In	Mavometer mit Shuntsatz
Gl	Doppelweggleichrichterröhre, 4 V, 2×300 Volt
NT	Netztransformator prim. 150 V, sek. 2×300, 2×2 (×2) V
G	Gitterableitwiderstand, 3 Meg Ohm
S _R	Rückkoppelungsspule
S _g	Gitterspule
C _R	Rückkoppelungskondensator 500 cm, variabel
Dr	Hochfrequenz-Scheibendrossel
A _R	Oszillatorröhre, indirekt geheizt, 4 V, 200 V
P	Penthode, direkt geheizt
VT	Niederfrequenztransformator 1 : 4
C—D	Anschluß an spann. konst. Stromquelle
A—B	Anschluß an das Wechselstromnetz, 220 Volt
K	Kompensationsteil
H	Heizungsregulierung für die Komp. Röhren 10 und 11
E	Erde
L	Lautsprecher

Da trotz aller Vorsichtsmaßregeln Frequenzschwankungen vorkommen können, ist der Kondensatorenkomplex (Meßkondensator C_m und Flüssigkeitskondensator C_f), welche die Kapazität des Schwingungskreises des Oszillators bilden, mittels einer Wippe durch einen Drehkondensator ersetzbar, so daß auch während der Messung auf Tonkonstanz geprüft werden kann.

Die gesamte Apparatur wird aus dem 220 V-Wechselstromnetz betrieben (50 Per.). Durch den Schalter 1 kann die Stromversorgung des ganzen Apparates oder nur eines Teiles unterbrochen werden. Von hier aus fließt der Strom durch die Regulatorvorrichtung 2, die zur Glättung schneller Stromstöße dient (zwei Drosseln durch Kondensatoren überbrückt und kapazitiv geerdet), und durch die Vorrichtung 3 (die Wirkungsweise der Glimmröhre besteht darin, daß sie bei verschiedenen Spannungen einen verschiedenen Stromverbrauch hat, so daß eine höhere Spannung über den Widerstand W zur Normalspannung abfällt.) Dann fließt der Strom durch die Primärseite des Netztransformators NT. Auf der Sekundärseite werden 2×300 Volt abgegriffen, durch die Röhre Gl doppelwegig gleichgerichtet, durch eine Drosselkondensatorenkombination geglättet und über den Widerstand W_1 kurzgeschlossen. Dadurch daß man die Kathode nicht an das Ende des Widerstandes schaltet, sondern erst später abgreift erhält man eine negative Vorspannung für die Penthode P. Am Transformator NT befinden sich noch zwei getrennte Wicklungen für den Heizstrom der Gleichrichterröhre Gl einerseits, Oszillator- A_R und Endröhre P andererseits.

Wenn die zu messende Flüssigkeit eine merkbare Leitfähigkeit besitzt, wird der Schwingungskreis durch diesen gebildeten Widerstand kurzgeschlossen, das heißt es entsteht außer der durch schlechte Isolation, Widerstand in den Leitungen usw. verursachten Dämpfung noch eine zusätzliche, von Stoff zu Stoff verschiedene, welche die Frequenz des Schwingungskreises verändert und dadurch falsche Meßresultate verursacht.

Um diesen Fehler auszuschließen, schließt man den Schwingungskreis über einen variablen Widerstand kurz, dessen Wert bei auftretender Leitfähigkeit vergrößert wird, so daß der Gesamtwiderstand und damit die Dämpfung immer gleich bleibt. Dieser variable Widerstand muß aber verläßlich kapazitätskonstant sein, um nicht neue Fehler zu verursachen. Die von uns verwendete Leitfähigkeitskompensation ist im Prinzip der

GRAFFUNDERschen¹⁶ Anordnung gleich und besteht aus 2 antiparallel geschalteten Röhren, deren Heizstrom gleich groß sein muß und einer jeweils genau gleichlaufenden Änderung unterworfen werden kann. Dies wird dadurch erreicht, daß die beiden Röhren ihren Heizstrom aus zwei getrennten Sekundärwicklungen beziehen, welche eine gemeinsame Primärwicklung haben (Heiztransformator 7). Der Strom, der über einen Spannungsregler fließt, muß den Widerstand 5 passieren, der mit Bereich und Feineinstellung versehen und sorgfältig kapazitiv geerdet ist. Durch Veränderung des Widerstandes 5 wird der gewünschte Kompensationsgrad erreicht. Um die beiden Heizströme genau gleich zu machen, ist die eine der beiden Heizwicklungen größer dimensioniert und in die Zuleitung zur Röhre ein Heizwiderstand eingeschaltet.

Zur Kontrolle der Gleichstromlosigkeit des Schwingungskreises, verursacht durch ungleiches Arbeiten der beiden Röhren, ist in denselben ein Präzisionsmeßinstrument eingeschaltet, das mit einem Kondensator überbrückt ist, um den Wechselstrom ungehindert durch zu lassen. Die beiden Röhren sind indirekt geheizt, um Netz und Schwingungskreis vollständig voneinander zu trennen und den Netzton auf ein Minimum zu bringen. Dafür muß aber sehr sorgfältig eingestellt werden, um ein unregelmäßiges Arbeiten, verursacht durch den Kathodenabkühlungseffekt, zu vermeiden.

Die praktische Durchführung einer Messung mit Leitfähigkeitskompensation gestaltet sich insofern etwas schwieriger, als durch die Kompensation eine Änderung der Frequenz des Oszillators eintritt, so daß dieser wieder auf Tongleichheit eingestellt werden muß, welche Änderung wieder eine Nachkompensation verlangt und erst nach mehrmaligem Einstellen von Kondensator und Widerstand für beide die gewünschte Einstellung erreicht werden kann.

Manche Autoren schalten den Flüssigkeitskondensator als Kapazität des Schwingungskreises in den einen Oszillator und den Meßkondensator in den anderen. Davon abgesehen, daß dies hier nicht möglich wäre (nur ein erreichbarer Oszillator, der andere ist der Ortssender), ist dabei doch zu bedenken, daß durch die Änderung der Frequenz eine Änderung der Koppelung eintritt und umgekehrt.

¹⁶ W. GRAFFUNDER und E. HEYMANN, Z. Physik 72 (1934) 744.

Zu vernachlässigen ist dieser Fehler erst bei ganz fester Koppelung, welche aber aus anderen Gründen nicht angewendet werden kann. In der beschriebenen Anordnung bleiben beide Oszillatoren immer auf der gleichen Wellenlänge, die Summe der Kapazitäten des Meß- und Flüssigkeitskondensators bleibt immer konstant, es wird sogar auf diese Gleichheit eingestellt.

Um unsere Messungen auf das ganze Gebiet der praktisch in Frage kommenden Dielektrizitätskonstanten ($\epsilon=1$ bis 90) ausdehnen zu können, wurden zwecks möglicher Hochhaltung der Empfindlichkeit verschiedene Schaltungsarten mit parallel und in Serie geschalteten Präzisionsblockkondensatoren verwendet.

Der Meßkondensator, besteht ganz aus Leichtmetall mit Hartgummiisolation. Der Rotor ist über eine Spiralfeder mit der Zuleitung verbunden. Der Kondensator hat eine Anfangskapazität von 120 und eine Endkapazität von 940 cm. Er wird mit einem Glasstab, der an der Achse des Kondensators befestigt ist, mittels eines Friktionstriebes eingestellt. Die verlängerte Achse endet in einem Arm mit Noniusteilung, der auf einer Aluminiumtrommel von 28 cm Durchmesser läuft und eine Ablesegenauigkeit von 0,1 cm gestattet.

Um sehr kleine Kapazitäten ohne Veränderung der Schaltung messen zu können, ist noch ein Drehkondensator von 65 cm Kapazität dem großen Kondensator parallel geschaltet. Derselbe ist nach der später beschriebenen Methode geeicht und mit dem großen Meßkondensator verglichen. Die Eichkurve dieses kleinen Kondensators zeichnet sich durch ein genau gerades Stück aus, so daß die Kapazität direkt aus der Ablesung berechnet werden kann.

Um einer Beeinflussung durch Luftfeuchtigkeit und Temperatur auf die Kapazität des Meßkondensators zu umgehen, wurde ein Meßkondensator mit Paraffinöl als Dielektrikum konstruiert, der im wesentlichen aus 2 meßbar ineinander verschiebbaren vernickelten Messingzylindern besteht, die in einen metallisch abgeschirmten Thermostaten tauchen. Das Paraffinölbad, in welchem sich die beiden Zylinder befinden ist mit einem heizbaren Rührer versehen, der es gestattet, die Meßtemperatur konstant zu halten. Dadurch, daß es möglich war, die Veränderung der Kapazität mit einem Mikrometertrieb zu bewirken, ist auch die Ablesegenauigkeit eine außerordentlich große.

Für die Messung der Dielektrizitätskonstanten stehen zwei Flüssigkeitskondensatoren zur Verfügung:

der Flüssigkeitskondensator 1 nach Fig. 9 ist ganz aus Glas und innen versilbert. Den Kontakt nach außen vermitteln eingeschmolzene Platindrähte. Die Luftkapazität beträgt 50 cm, das Volumen 35 cm³;

der Flüssigkeitskondensator 2 (Fig. 10) ist aus Bronze gedreht, vollkommen vergoldet und mit geschliffenen Glasisolatoren versehen, welche unter Schraubendruck stehen und deshalb auch verlässlich

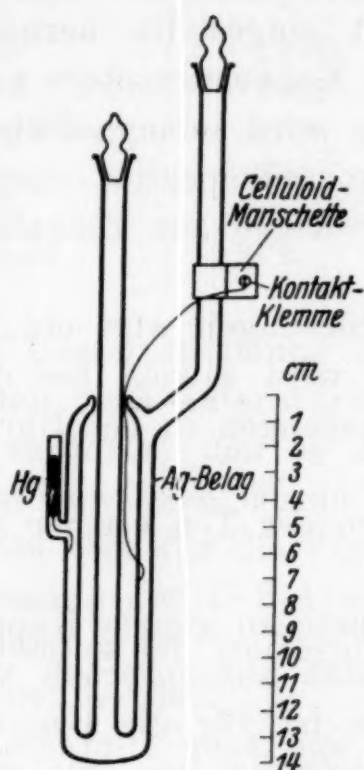


Fig. 9.

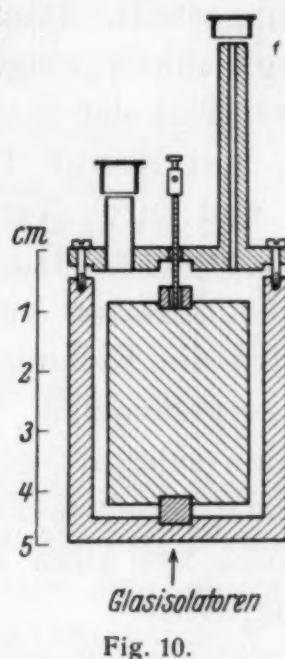


Fig. 10.

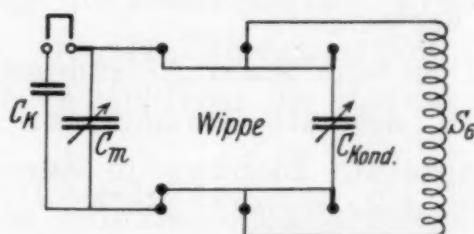


Fig. 11.

dichten. Die Luftkapazität beträgt 27 cm, das Fassungsvermögen 16 cm³. Beide Typen befinden sich samt Rührer und Thermometer (0.1° Teilung) in einem Weinholdgefäß, dessen Temperatur durch Einfließenlassen von gewärmtem Wasser auf die gewünschte Höhe gebracht wird. Das Füllwasser steht immer gleich hoch und ist, wie auch die äußere Kondensatorbelegung, geerdet.

Da die Eichung des Meßkondensators durch Vergleich mit einem geeichten Kondensator nach der Brückenmethode sich viel zu ungenau und die Eichung mittels der Oberschwingungen eines Kurzwellenoszillators sich als zu unsicher erwies, wurde eine Bestimmung der Kapazität, die der MÖNCHschen im Prinzip gleich war¹⁷, und auf der Substitutionsmöglichkeit einer Kapazität durch eine andere beruht, durchgeführt.

Der Meßkondensator C_m wird auf minimale Kapazität gestellt, die Wippe in der in Fig. 11 bezeichneten Weise kurz-

¹⁷ G. MÖNCH, Z. physik. Chem. (B) 16 (1932) 438.

geschlossen und außerdem ein kleiner Präzisionsblockkondensator C_k (20 cm) zu- und abschaltbar angeordnet (reproduzierbare Verbindungen). Dann wird bei parallel geschaltetem Blockkondensator (C_k) der Drehkondensator $C_{\text{kond.}}$, der sonst zur Kontrolle der Frequenzkonstanz verwendet wird, auf Tongleichheit mit einem Normalton eingestellt. Dann wird C_k abgeschaltet und nun mit C_m auf Tongleichheit eingestellt. Der Betrag der Kapazitätzunahme entspricht der Kapazität von C_k . Dann wird C_k wieder zugeschaltet, mit K auf Tongleichheit eingestellt, hernach C_k abgeschaltet und durch Verdrehen des Meßkondensators auf den Normalton eingestellt. Dieser Vorgang wird solange fortgesetzt bis der Meßkondensator auf seine Maximalkapazität eingestellt ist. Dann wird die Eichung von der größeren zur kleineren Kapazität hin vorgenommen.

Von allen sehr oft gemachten Ablesungen wird ein Mittelwert verwendet. Der Meßkondensator wird sowohl bei der Eichung als auch bei allen späteren Messungen in der Uhrzeigerichtung eingestellt.

Als Vergleichston wird am besten der Ton e einer Stimmpfeife verwendet.

Den erhaltenen Ablesungen entsprechen gleiche Kapazitätsträge, die als Einheit der Kapazität angesprochen werden. Eine absolute Eichung in Zentimetern ist für die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten nicht notwendig, weil die gesuchte Größe als Quotient zweier Kapazitäten aufscheint.

Um die Ablesungen am Meßkondensator auswerten zu können, muß noch

die *Zuleitungskapazität des Flüssigkeitskondensators* bestimmt werden. Diese enthält bei Kondensator 2 auch die Leerkapazität, welche durch Nichtausfüllen mit der Flüssigkeit, verursacht durch die Isolation, entsteht. Dieselbe wurde zuerst dadurch ermittelt, daß die Kapazität gleich verlegter Leitungen bestimmt wurde und dann durch Bestimmen der Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten, deren Dielektrizitätskonstante schon bekannt war, berechnet.

Zwecks Prüfung der Richtigkeit unserer Versuchs- und Eichanordnung haben wir nun die Dielektrizitätskonstante einer Reihe von Stoffen wie:

Hexan, aus Petroleum; *Benzol*, opt. rein; *Diäthyläther*, über Natrium fraktioniert; *Anilin*, getrocknet und 3 mal in Wasserstoffathm. destilliert; *Aceton*, aus der Bisulfitverbindung mit Kalium-

perm. gekocht, mit Pottasche getrocknet und destilliert und *Methanol*, opt. rein, über Jod gekocht, mit fester Kalilauge entfärbt und mit wenig Natrium versetzt und destilliert, bestimmt und den Literaturangaben gegenübergestellt. Wie folgende Tabelle 2 zeigt

Substanz	Dielektrizitätskonstante bei 20°	nach	eigener Wert bei 20°
Hexan	1'876	RICHARDS und SHIPLEY .	1'908
Benzol	2'282	HARTSHORN und OLIVER . .	2'281
Diäthyläther .	4'355	RICHARDS und SHIPLEY . .	4'358
Anilin	4'54	RICHARDS und SHIPLEY . .	4'542
Aceton	21'5	WALDEN	21'47
Methanol . . .	31'2	ABEGG und SEITZ	31'15

ist die Übereinstimmung eine sehr gute. Die etwas starke Abweichung vom Literaturwert bei Hexan ist jedenfalls darauf zurückzuführen, daß es durch Fraktion aus einem Petroleumdestillat gewonnen wurde und höchstwahrscheinlich Isomere enthält, was aber für die Verwendung als Lösungsmittel sowohl bei der Messung der *U-V*-Absorption, als der Dielektrizitätskonstanten belanglos ist. Immerhin sollte es richtiger als Hexangemisch bezeichnet werden.

Jedenfalls geht aus obiger Übereinstimmung die Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit der von uns angewendeten Meßapparatur und Methodik hervor.

Wiedergabe der Messung über die Orientierungspolarisation am System Allylsenföl-Piperidin.

Die mit vorbeschriebener Methode gewonnenen Werte der Dielektrizitätskonstante der Lösungen binärer Gemische 2—8 Allylsenföl-Piperidin sowie der beiden Komponenten 1 und 9 bei 20° 0'8948 molar in Benzol sind in der dritten Spalte der Tabelle 3 wiedergegeben. In der vierten Spalte ist die von uns in Pyknometern von ca. 10 *cm*³ Inhalt gemessene Dichte, in der fünften der Brechungsexponent auf unendlich lange Wellen mittels der CAUCHYschen Formel ¹⁸ aus den experimentell gemessenen Brechungs-

¹⁸ In der CAUCHYschen Formel $n = a + \frac{b}{\lambda^2}$. . . wird für $\lambda = \infty$, n_{∞} gleich a ; a ergibt aus zwei Bestimmungen von n bei verschiedenem λ zu $\frac{n_1 \lambda_1^2 - n_2 \lambda_2^2}{\lambda_1^2 - \lambda_2^2}$.

exponenten der H_{α} -, H_{β} - und Na_D -Linie extrapoliert, wiedergegeben, aus welchen Daten sich die in der sechsten Spalte als p_{EI} angegebenen Elektronenpolarisation errechnet. In der folgenden Spalte sieben erscheint die nach $\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{1}{d} = p$ errechnete Gesamtpolarisation der Lösungen der Gemische und der reinen Komponenten, die Spalte acht (die Differenz $p - p_{EI}$) entspricht der totalen Orientierungspolarisation p_0 einschließlich des schwer zu bestimmenden, ungefähr 10 % der Elektronenpolarisation betragenden Ultrarot-(Atom) Polarisation.

In die folgenden beiden Tabellen 4 und 5 sind die Werte der Dielektrizitätskonstanten, sowie der Gesamt- und Orientierungspolarisation von Lösungen von Piperidin bzw. Allylsenföf in Benzol nach Messungen von GOVINDA RAU und NARAYANASWAMY bzw. HUNTER und PARTINGTON eingetragen, wie sie zur Konstruktion der Kurven 1 und 2 der Fig. 5 Verwendung fanden, die den Teilbeträgen der Orientierungspolarisation von Allylsenföf bzw. Piperidin in den Teilsystemen Allylsenföf — substituierter Thioharnstoff bzw. Piperidin — substituierter Thioharnstoff entsprechen. In Tabelle 6 sind die experimentellen Werte der Orientierungspolarisation des Additionsproduktes (A.-P.-Thioharnstoff) in Benzol angegeben, die namentlich in den verdünnten Lösungen sehr gut mit den Differenzwerten aus der totalen Orientierungspolarisation und den Teilbeträgen, die Allylsenföf bzw. Piperidin liefern (8. und 9. Spalte), übereinstimmen. In Spalte 10 endlich ist die zur Berechnung des Momentes von A.-P.-Thioharnstoff notwendige Orientierungs- plus Atom-Polarisation angegeben.

Tabelle 3.

System: Allylsenföf-Piperidin in Benzol 0'8948 m.

Nr.	Mol. % Piperidin	ϵ_{20}	d_4^{20}	n_{∞}	p_{EI}	p	p_0
1	0	4'359	0'8897	1'4780	0'3141	0'5936	0'2795
2	20	4'789	0'8909	1'4789	0'3182	0'6245	0'3063
3	35	4'952	0'8934	1'4814	0'3186	0'6363	0'3177
4	45	5'253	0'8950	1'4824	0'3188	0'6552	0'3364
5	50	5'388	0'8958	1'4826	0'3189	0'6630	0'3441
6	55	5'096	0'8931	1'4817	0'3191	0'6464	0'3273
7	65	4'548	0'8893	1'4801	0'3195	0'6093	0'2898
8	80	3'811	0'8839	1'4763	0'3197	0'5474	0'2277
9	100	2'887	0'8763	1'4721	0'3200	0'4407	0'1207

Tabelle 4.
System: Piperidin-Benzol.

Nr.	Molbruch Piperidin	ϵ_{20}	d_4^{20}	p	P_{EI}^{19}	P_0
1	0'0000	2'282	0'8788	0'3407	0'3209	0'0198
2	0'00934	2'303	0'8784	0'3447	0'3208	0'0239
3	0'0213	2'322	0'8785	0'3482	0'3207	0'0275
4	0'0303	2'341	0'8780	0'3518	0'3206	0'0312
5	0'0382	2'362	0'8780	0'3556	0'3205	0'0351
6	0'0502	2'377	0'8778	0'3584	0'3204	0'0380

Tabelle 5.
System: Allylsenfö1-Benzol.

Nr.	Molbruch Senfö1	ϵ_{20}	d_4^{20}	p	P_{EI}^{19}	P_0
1	0'0000	2'281	0'8785	0'3406	0'3209	0'0197
2	0'0105	2'447	0'8803	0'3696	0'3200	0'0496
3	0'0163	2'539	0'8813	0'3847	0'3195	0'0652
4	0'0219	2'626	0'8820	0'3985	0'3190	0'0795
5	0'0235	2'662	0'8823	0'4041	0'3189	0'0852
6	0'0318	2'797	0'8830	0'4243	0'3182	0'1061

Tabelle 6.
System: Additionsprodukt (A. P.-Thioharnstoff)-Benzol.

Nr.	Molenbruch des äquimola- ren Gemisches	ϵ_{20}	d_4^{20}	p	P_{EI}^{19}	P_0	p_0 aus Allyl- senfö1- kurve	p_0 aus Pipe- ridin- kurve	$P_0 + P_A$
1	0'0000	2'281	0'8785	0'3406	0'3209	0'0197	0'0197	0'0197	(452'5 = P_∞)
2	0'0110	2'896	0'8804	6'4399	0'3207	0'1192	0'110	0'121	329'6
3	0'0220	3'220	0'8819	0'4822	0'3206	0'1616	0'150	0'162	227'8
4	0'0441	3'983	0'8883	0'5613	0'3203	0'2410	0'224	0'250	171'9
5	0'0791	5'388	0'8958	0'6630	0'3189	0'3441	0'3441	0'3441	144'4

¹⁹ Die Elektronenpolarisation p_{EI} wurde nach der Mischungsregel aus den Werten, wie sie in Tabelle 3 für die Gemische 1, 5 und 9 erhalten sind, unter der Annahme der Konzentrationsunabhängigkeit der Teilbeträge berechnet.

Die Molarverhältnisse $\text{CO}_2:\text{O}_2$ und $\text{N}_2\text{O}:\text{O}_2$ Neue Revision der Atomgewichte von Kohlenstoff und Stickstoff

Von

E. MOLES und (Frl.) T. TORAL

Instituto Nacional de Fisica y Quimica, Madrid

Mit einer Figur im Text

(Eingegangen am 5. 10. 1936; vorgelegt in der Sitzung am 15. 10. 1936)

Obwohl das Atomgewicht von Kohlenstoff als Grundwert in unserem System der Atomgewichte gilt, ist die relative Genauigkeit, mit welcher diese Zahl in der internationalen Tabelle angegeben wird, nämlich $C=12.00$, viel kleiner als die der übrigen Grundwerte (Ag, Cl, Br, J, N usw.). Mehrere jüngst erschienene Arbeiten sprechen aber dafür, daß jenes Atomgewicht wahrscheinlich zwischen $C=12.005$ und 12.010 liegt. Die Atomgewichtskommission hat in ihrem sechsten Bericht auf diesen Tatbestand Bezug genommen, sieht jedoch von einer Änderung ab, da „die Ergebnisse chemischer Atomgewichtsbestimmungen, die sich derzeit im Gange befinden, abgewartet werden sollen“.

MOLES und SALAZAR¹ haben das Litergewicht von CO einer gründlichen Revision unterzogen und mit O_2 , unter genau den gleichen Bedingungen gemessen, verglichen. Gleichzeitig wurde noch das Molarverhältnis mit dem zu CO isotheren N_2 bestimmt. Daraus ergibt sich

$$C = 12.006(5) \text{ und } N = 14.008(3)$$

auf $O = 16.000$ bezogen. Kurz zuvor hatten WOODHEAD und WHYT-LAW GRAY² mit der Mikrowaage das Molarverhältnis $\text{CO}:\text{O}_2$ und daraus

$$C = 12.010$$

abgeleitet. Andererseits haben kürzlich CAWOOD und PATTERSON³ vorläufige Versuche mit einer neuen Mikrowaage über die Molarverhältnisse $\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2$, $\text{CO}_2:\text{O}_2$ und $\text{N}_2\text{O}:\text{O}_2$ ausgeführt, die zum Werte $C=12.012$, $C=12.010$ und $N=14.007$ geführt haben.

¹ E. MOLES und T. SALAZAR, An. Soc. Fis. Quim. **32** (1934) 954.

² WOODHEAD und WHYT-LAW GRAY, J. chem. Soc. London **1933**, 846.

³ W. CAWOOD, Nature **135** (1935) 232.

Die neuesten Messungen von ASTON über die Masse leichter Atome⁴ und die in dem ersten Bericht der Atom-Kommission für den Umwandlungsfaktor (1'00025) sowie für das Isotopenverhältnis $\text{C}_{12} : \text{C}_{13}$ (99'3 : 0'7) angenommenen Werte ergeben

$$C = 12'007 \pm 0'001,$$

auf die chemische Skala bezogen.

G. P. BAXTER und A. H. HALE⁵ haben sorgfältige Verbrennungen von kohlenstoffreichen Kohlenwasserstoffen, insbesondere Chrysen, Triphenylbenzol und Anthrazen ausgeführt. Aus der CO_2 - und H_2O -Menge wurde vorläufig

$$C = 12'009$$

abgeleitet und als obere Grenze betrachtet.

Endlich, wenn das von BAXTER und HALE⁶ bestimmte Verhältnis $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{J}_2\text{O}_5$ mit dem richtigen Wert der Dichte von J_2O_5 $d = 5'26$ auf das Vakuum reduziert wird⁷ so leitet man für Kohlenstoff unter Annahme der wahrscheinlichsten Werte $J = 126'917$ und $\text{Na} = 22'997$

$$C = 12'005$$

ab.

Wir haben inzwischen die Frage nach dem wahrscheinlichsten Wert für das Atomgewicht von Kohlenstoff wieder aufgegriffen, indem wir eine gründliche Revision der Molarverhältnisse $\text{CO}_2 : \text{N}_2\text{O} : \text{O}_2$ nach der Grenzdichte-Methode ausgeführt haben. Darüber wird im folgenden berichtet.

* * *

In einer früheren Abhandlung⁸ über das Verhältnis $\text{CO} : \text{O}_2$ hat der eine von uns (M.) die Grundlage einer genauen Anwendung der sogenannten Grenzdichte-Methode zur Bestimmung der Molekulargewichte von Gasen auseinandergesetzt. Wenn wir die Gewichte gleicher Volumina des betreffenden Gases und von Sauerstoff bei 0° und unter verschiedenem Drucke vergleichen, so läßt sich eine Reihe von Verhältnissen aufstellen, die bis zum Druck $p = 0$ extrapoliert, das dem idealen Gaszustand entsprechende Verhältnis liefert:

⁴ ASTON, Nature 137 (1936) 359.

⁵ G. P. BAXTER und A. H. HALE, J. Am. chem. Soc. 58 (1936) 510.

⁶ G. P. BAXTER und A. H. HALE, J. Am. chem. Soc. 56 (1934) 615.

⁷ E. MOLES und P. VILLAN, An. Soc. Fis. Quim. (im Druck).

⁸ E. MOLES und M. T. SALAZAR, An. Soc. Fis. Quim. 32 (1934) 954.

$$\frac{L_p^x}{L_p^0}, \frac{L_{p'}^x}{L_{p'}^0}, \frac{L_{p''}^x}{L_{p''}^0}, \dots \frac{L_{\lim}^x}{L_{\lim}^0}$$

wo p, p', p'', \dots immer zwischen 1'0 und 0'5 Atm liegen. Messungen unter einer halben Atmosphäre zeigen außer der kleineren Genauigkeit der Druckwerte den großen Nachteil, daß die Absorptionskorrektur wegen des bekannten Verlaufes der Absorptionskurve bei kleinem Drucke sehr unsicher wird. Bezeichnen wir mit M und M^0 die Molekulargewichte des geprüften Gases und von Sauerstoff, so hat man

$$\frac{L_{\lim}^x}{L_{\lim}^0} = \frac{M^x}{M^0} \text{ und daraus}$$

$$M^x = 32 \cdot \frac{L_{\lim}^x}{L_{\lim}^0}$$

Auf diese Weise kann man auf die Berechnung oder Benutzung des normalen Molarvolums, sowie auf die Berücksichtigung der sogenannten Abweichung vom AVOGADROschen Gesetz verzichten. Dagegen halten wir es für unbedingt nötig, gleichzeitig mit der Bestimmung des Litergewichtes des geprüften Gases auch die des Sauerstoffs im gleichen Apparat unter sonst identischen Bedingungen auszuführen. So läßt sich eine Reihe von Fehlerquellen beseitigen und gleichzeitig ein direkter Vergleich zum Eichgas herstellen.

Dieses Verfahren scheint durch die neuesten Resultate verschiedener Autoren über den geradlinigen Verlauf der Funktion $pv=f(p)$ bestens gestützt⁹. Die Wahl von Sauerstoff als Eichgas könnte vielleicht nicht mehr als richtig angesehen werden, nachdem auf experimentellem Weg kleine Verschiebungen im Isotopenverhältnis $O_{16} : O_{18}$ bestätigt worden sind¹⁰. Die Änderungen bleiben aber innerhalb der Fehlergrenze, d. h. unter 10^{-5} .

In unserer früheren Abhandlung wurden mehrere Verbesserungen der Meßtechnik beschrieben, die die Genauigkeit bei den

⁹ Siehe z. B. CAWOOD und PATTERSON, J. chem. Soc. London 1933, 620; BAXTER und STARKWEATHER, Proc. Am. Ac. Sc. 12 (1926) 699; M. FRANCIS, Trans. Faraday Soc. 31 (1935) 1328.

¹⁰ M. DOLE, J. chem. Physics. 4 (1936) 275; MORITA und TITANI, Bull. chem. Soc. Japan 11 (1936) 414.

meisten Hilfwerten bis zur Ordnung 10^{-5} zu steigern erlaubten. Es ist uns gelungen, diese Genauigkeit in allen Fällen zu erreichen.

Die so realisierte Methode besitzt sämtliche Vorteile der besten Messungen mit der Mikrowaage ohne einen einzigen deren Nachteile¹¹. Bei der Bestimmung der Litergewichte unter sonst identischen Bedingungen fallen eine Anzahl Fehler, die eine große Bedeutung für den absoluten Wert des Litergewichts besitzen, beim Einstellen des Verhältnisses praktisch weg. Solches geschieht z. B. mit dem Fehler der Meßskala, der Dichte des benutzten Quecksilbers, dem Volum der Dichtekolben, dem Wert von g bei 45° Breite, der Korrektur für die Meniskenhöhe, dem absoluten Wert für das Litergewicht von Sauerstoff, dem Wert des normalen Molarvolums. Alle diese Fehlerquellen wirken in gleicher Weise auf Zähler und Nenner des Verhältnisses. Dagegen soll man das größte Gewicht auf die Bestimmung von Druck und Gewicht des Gases, Absorption und Temperatur legen.

Die Bestimmung des Litergewichtes geschah nach der von uns modifizierten Methode von REGNAULT. Diese Methode ist so oft beschrieben worden, daß wir auf eine neue Beschreibung verzichten können. Wir wollen nur auf die Einzelheiten, die uns erlaubt haben, die gewünschte Genauigkeit zu erreichen, besonders hinweisen.

* * *

Die Einrichtung zur Litergewichts-Bestimmung läßt sich auf dem schematischen Bild (Fig. 1) leicht erkennen. A und B stellen die Dichtekolben dar, die in zerstoßenes Eis eingelegt werden und am Einfüllungs-Apparat an den Glashähnen 2 und 5 festgeklemmt stehen. C ist ein mit Apiezonöl (B) gefüllter Druckkompensator, dazu bestimmt, den vollen Druckausgleich zwischen Dichtekolben und Barometer anzugeben. Gleichzeitig dient er noch dazu, das Quecksilber des Barometers vom geprüften Gas zu isolieren. Die Einstellung des Gleichgewichts wird durch Hahn 11 mittelst Preßluft, bzw. Vakuum, bewirkt, und die genaue Ablesung geschieht mittels einer Projektionsvorrichtung; die Menisken des Kompensators erscheinen so auf einer in Millimeter geteilten

¹¹ In der Tat läßt sich bei unserem Verfahren der Fehler, der von der Gasabsorption an den Glaswänden herkommt, praktisch beseitigen, was in den Messungen mit der Mikrowaage nicht geschieht. Außerdem läßt sich in jedem Falle der absolute Wert für das Litergewicht des Sauerstoffes als Eichmaß der Genauigkeit ableiten.

matten Glasplatte in einer Vergrößerung von 1 : 10. Die erreichte Genauigkeit war $\pm 0.003 \text{ mm}$ Quecksilber.

Das eigentliche Barometer *B* ist in einem eisernen, mit Glasfenstern versehenen Wasserbad eingebaut. Beide Schenkel des Barometers liegen auf derselben Vertikalen, damit die Ablesung

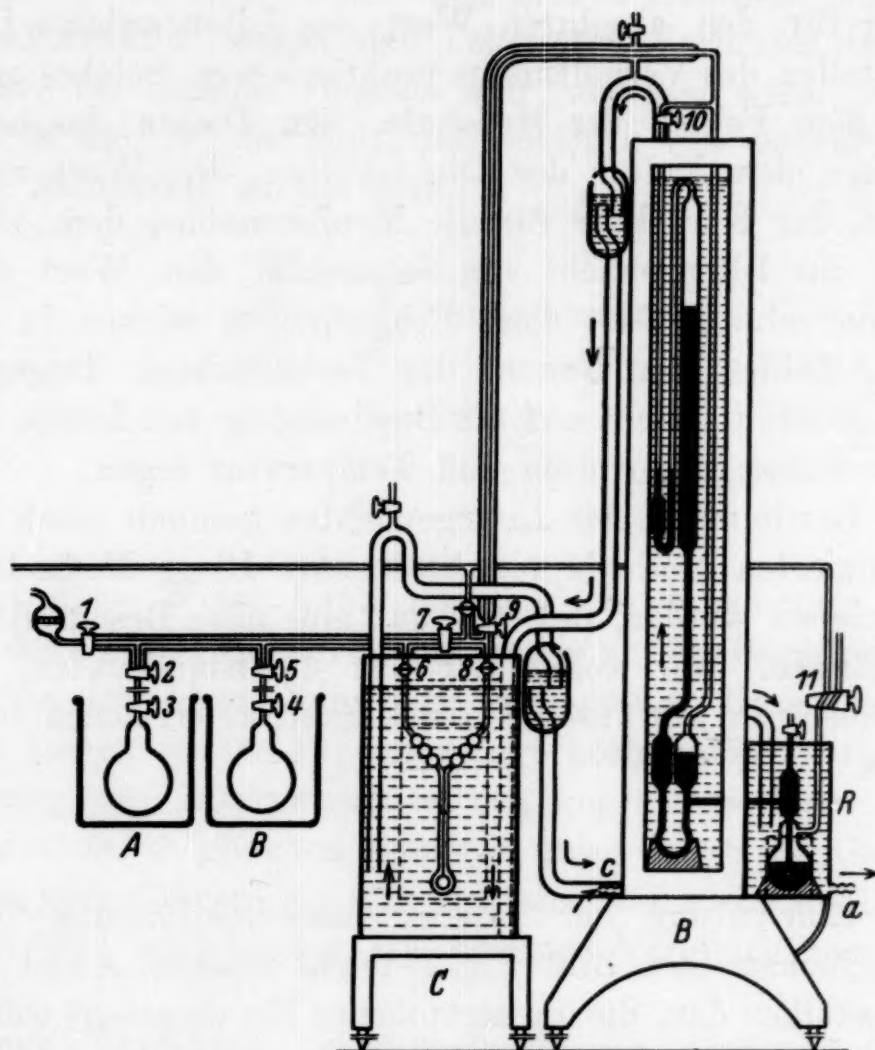


Fig. 1.

beider Menisken mit kleinsten Parallaxenfehlern ermöglicht wird. Dieses Barometer war mit dem Quecksilberreservoir *R* direkt verschmolzen, um jede Berührung und Verschmierung des Quecksilbers mit Gummischläuchen oder mit gefetteten Glashähnen zu verhindern. Sowohl der Druckkompensator, als auch das Quecksilberreservoir waren in entsprechende, mit Glasfenstern versehene Wasserbäder eingestellt. Diese Wasserbäder waren mit dem Barometerbad mittels Niveauröhren verbunden, um eine ständige Zirkulation des Wassers bis zur Erreichung des Temperaturgleichgewichtes im ganzen System in dem Sinne der Pfeile und von *c* bis *a*, durch eine eingeschaltete Zentrifugalpumpe möglich

zu machen. Diesen Temperatúrausgleich halten wir für die Genauigkeit der Druckablesung als grundsätzlich notwendig.

Sämtliche Verbindungsröhren der Meßvorrichtung waren entweder doppelwandig und mit evakuiertem Zwischenraum (DEWARS Röhre) oder mit Asbestschnur sorgfältig isoliert, um den Temperatúrausgleich zu sichern.

Wie schon angedeutet, geschieht die Handhabung des Quecksilbers im Barometer durch Hahn 11 mittels Luftdruck oder Vakuum. Die Luft wurde selbstverständlich im voraus gereinigt und getrocknet. Die Füllung des Barometers wurde im Hochvakuum (unter 0.005 mm) mit frisch destilliertem Quecksilber nach dem im hiesigen Laboratorium üblichen Verfahren vorgenommen.

Der Druck wurde auf einer Glasskala, deren Teilung direkt der Barometerwand angelegt war, mit okularem Fadenkreuz und Mikrometerschraube in $\frac{1}{100} \text{ mm}$ geteilt, abgelesen. Mit einer besonderen Beleuchtungsvorrichtung, die schon früher beschrieben wurde¹², konnte man direkt $\pm 0.003 \text{ mm}$ schätzen. Die Glasskala wurde im hiesigen Institut auf einer Teilmaschine von der S. I. P.¹³ Modell 0050 und mit einem Gestell von A. Schütte, Köln-Deutz, geteilt und mit Flußsäure geätzt. Sie wurde dann auf einem Präzisionskomperator, auch von der S. I. P., mit einem normalen Nickelstahl-Maßstab (zu 45 %) geeicht. Der normale Maßstab n° 113 R, auch von der S. I. P. stammend, war mit dem Prüfungsschein des Bureau International des Poids et Mesures versehen. Aus unseren Messungen stellen wir fest, daß der lineare Ausdehnungskoeffizient des Glases $= 9.3 \cdot 10^{-6}$ war, und daß die Skala eine Korrektur von $+133 \cdot 10^{-7} \text{ mm}$ pro Millimeter verlangte.

Als Beispiel der Druckablesungen geben wir hier das Protokoll der Reihe II vom Sauerstoff und Reihe III vom Kohlendioxyd wieder:

Sauerstoff bei 760 mm.

<i>t</i>	Oberer Meniskus	Unterer Meniskus	Druck
22°90'	810'697	41'833	768'864 mm
	810'707	41'840	768'867 "
	810'707	41'835	768'872 "
		Mittel	768'867 mm
		auf 0° reduziert	765'820 mm

¹² Siehe MOLES und SANCHO, Ann. Soc. Fis. Quim. 32 (1934) 931.

¹³ S. I. P. soll die Société genevoise d'Instruments de Physique bezeichnen.

Kohlendioxyd bei 570 mm.

<i>t</i>	Oberer Meniskus	Unterer Meniskus	Druck
18'00°	613'395	35'617	577'778 mm
	613'387	35'603	577'784 „
	613'372	35'601	577'771 „
			Mittel 577'778 mm
			auf 0° reduziert 575'970 mm

Der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes beträgt im ersten Fall 0'25, im zweiten $0'70 \cdot 10^{-5}$. Vor jeder Ablesung wurde das Gleichgewicht zerstört und wieder eingestellt, damit etwaige systematische Fehler wegfallen.

Die Konstanz der Meniskenhöhe bei verschiedenstem Druck wurde bei einer Reihe von Messungen bestätigt. Anbei geben wir einige Zahlen wieder:

Druck	Oberer Meniskus	Unterer Meniskus	Diff.
760 mm	0'901 mm	0'902 mm	+0'001
570 „	0'904 „	0'904 „	$\pm 0'000$
475 „	0'903 „	0'902 „	-0'001
380 „	0'907 „	0'905 „	-0'002

Die Abweichungen liegen innerhalb der experimentellen Fehler, so daß sie vernachlässigt werden können. Wir kommen zum Schluß, daß Druckmessungen höchstens mit einem Fehler der Größenordnung 10^{-5} behaftet sind. Die Temperatur war innerhalb jeder Druckmessung auf $\pm 0'01^\circ$ konstant.

Die in dieser Arbeit benutzten Dichtekolben wurden von uns auf bekannte Weise mit Wasser von 0° neuerlich geeicht. Anbei geben wir die entsprechenden Werte wieder:

Kolben A

Tara ohne Hahn	80'50 g
Mittelvolum	$580'995 \pm 0'005$ Milliliter

Kolben B

Tara ohne Hahn	57'45 g
Mittelvolum	$454'735 \pm 0'005$ Milliliter

Einfüllung und Evakuierung der Kolben geschieht bei 0°, weshalb diese im Eisbad gehalten werden. Wir hielten es für notwendig, die Temperaturkonstanz des Eisbades während jeder Messung zu bestätigen. Dafür haben wir ein BECKMANN'sches Thermometer benützt, das in reinem, ausgekochtem, destilliertem Wasser geeicht war. Als Beispiel geben wir hier einige Zahlen wieder:

Thermometer in reinem Eis	5'368° C
Bad von gewöhnlichem Eis	
Kolben leer	5'369° „ +0'001
Kolben gefüllt	5'366° „ —0'002
Kolben leer	5'367° „ —0'001
Kolben gefüllt	5'368° „ ±0'000
Kolben leer	5'368° „ ±0'000

Wie man sieht, ist die Temperaturkonstanz der verschiedenen Messungsreihen in absoluter Zählung durchaus befriedigend. Der Fehler dürfte höchstens $0'5 \cdot 10^{-5}$ erreichen.

Die Wägung der Dichtekolben bei Verwendung von Gegengewichten von gleichem Material, gleicher äußerer Oberfläche und möglichst gleichem äußeren Volum, wurde auf einer Präzisionswaage von Kaiser und Sievers, Hamburg, mit einer Empfindlichkeit $\pm 0'01 \text{ mg}$ und einer Belastung von 200 g gemacht. Es wurden immer Doppelwägungen ausgeführt und die leeren Kolben bis unter $0'001 \text{ mm}$ evakuiert, damit die Anwendung der Adsorptionskorrektur richtig sei.

Der verwendete Gewichtssatz, auch von Kaiser und Sievers, wurde nach der Methode von RICHARDS geeicht und mit dem größeren Satz, der zur Eichung der Dichtekolben diente, verglichen.

Die Präzisionswaage war auf einem erschütterungsfreien Gestell aufgestellt, das direkt in einen im Institutskeller liegenden Betonblock eingemauert war und frei durch den Fußboden ging. Sie war mit einem gläsernen Doppelkasten geschützt und mit einem Ablesungs-Mikroskop versehen. Die Wägung geschah immer in gleichen Tageszeiten, insbesondere, wenn die große Röntgenanlage des Instituts nicht im Gang war. Wir konnten wiederholt beobachten, daß, obwohl diese Einrichtung vom Wägezimmer durch vier andere Arbeitszimmer getrennt war, während ihrer Tätigkeit die Wägung immer gestört wurde.

Wie bekannt, erleiden die Kolben beim Evakuieren eine Volumverminderung, die sich nach der empirischen Formel von MOLES und MIRAVALLS¹⁴ berechnen läßt. Wird das Litergewicht bei verschiedenem Drucke bestimmt, so bedürfen die Resultate zweier kleiner Korrekturen: Einerseits wird mit abnehmendem Druck das Kolbenvolum kleiner, was eine Vermehrung des Litergewichtes mit sich bringt. Andererseits wird die verdrängte Luft-

¹⁴ MOLES und MIRAVALLS, J. Chim. physique 21 (1924) 1.

menge bei abnehmendem Druck kleiner, somit auch die Vakuumkorrektur kleiner. Im Laufe dieser Messungen sind wir auf eine andere kleine Fehlerquelle aufmerksam geworden. Werden die Kolben nach der üblichen Technik mit einem Gas, das viel dichter als die Luft ist, gefüllt, so bleibt der äußere Teil der Hahnkapillare mit dem schweren Gas gefüllt und da dieses sehr langsam herausdiffundiert, erhalten wir in der Wägung einen Gewichtsüberschuß, der je nach der Größe der Kolben und dem Durchmesser der Kapillare eine oder mehrere Einheiten der vierten Dezimalstelle erreicht.

In neuester Zeit wird bei den Präzisionsmessungen empfohlen, die Änderung der Luftdichte während der Wägung wegen der Vakuumreduktion in Betracht zu ziehen. Wenn wir diese Frage in unserem Fall näher betrachten, so sieht man, daß diese Änderungen der Luftdichte auch unter extremen äußeren Bedingungen keinen beträchtlichen Einfluß auf die Genauigkeit der Resultate ausüben. So stellt sich heraus:

	Temperatur	Druck	Gewicht eines cm^3 Luft	Litergewicht	Korrektur	
					<i>a</i>	<i>b</i>
a)	25.0° C	685 mm	0.00107 g	O ₂ 1.42894	-183.10 ⁻⁶	-196.10 ⁻⁶
b)	17.0° „	710 „	0.00115 „	CO ₂ 1.97694	-251.10 ⁻⁶	-270.10 ⁻⁶
				N ₂ O 1.97821	-251.10 ⁻⁶	-270.10 ⁻⁶

Wie man sieht, liegen auch hier die Differenzen innerhalb der Fehlergrenze. Die Abweichung sollte im Mittel etwa 0.3 bis 0.5 · 10⁻⁵ betragen.

Als Beispiel geben wir das Protokoll von ein paar Wägungen wieder:

Kolben B. Reihe Nr. 2 vom O₂, bei 380 mm.

	Rechter Arm	Linker Arm
Kolben leer	K=G + 2.23363	K=G + 2.23408
Kolben gefüllt	K=G + 1.90207	K=G + 1.90250
Kolben leer	K=G + 2.23367	K=G + 2.23409
O ₂ -Gewicht	0.33158	0.33159
Mittelwert 0.331585 ± 0.000005		

Kolben A. Reihe Nr. 1 vom CO₂, bei 760 mm.

	Rechter Arm	Linker Arm
Kolben leer	K=G + 3.95203	K=G + 3.95263
Kolben gefüllt	K=G + 2.82083	K=G + 2.82140
Kolben leer	K=G + 3.95203	K=G + 3.95261
CO ₂ -Gewicht	1.13120	1.13122
Mittelwert 1.13121 ± 0.00001		

Sämtliche Gasgewichte wurden auf das Vakuum reduziert und wir haben diese Korrektur, sowie die der Kompressibilität des Gases, die Reduktion der Messungen auf Meeresniveau und auf 45° Breite und die Adsorptionskorrektur bequemlichkeitshalber direkt auf den Litergewichtswert bezogen. Für die Absorptionskorrektur haben wir die Zahlen von M. CRESPI, die im hiesigen Institut bestimmt wurden, verwendet¹⁵.

Darstellung und Reinigung der Gase. Resultate. Sauerstoff wurde erhalten: a) Durch Pyrolyse von reinem, umkristallisiertem KMnO_4 im Vakuum. b) Durch Pyrolyse eines äquimolaren Gemisches von NaClO_3 und KClO_3 im Vakuum. Beide Salze wurden mehrmals umkristallisiert und dem Gemisch etwa 20% der MnO_2 -Rückstand aus der ersten Darstellungsweise des Sauerstoffs als Katalysator zugesetzt. Die Gasentwicklung ging ganz regelmäßig bei 270°C vor sich. Die Heizung geschah in beiden Fällen mit kleinen elektrischen Öfen.

In jedem Falle wurde das entwickelte Gas zur Zerstörung der begleitenden Ozonspuren durch ein kleines Quecksilberventil geleitet, dann über Kalilauge und Kalipastillen gereinigt und mit konzentrierter Schwefelsäure und reinem, umsublimiertem P_2O_5 getrocknet. Während der Reinigung ging das Gas durch mehrere in der Leitung eingeschmolzene SCHOTTsche Glasfrittenfilter hindurch; so konnten sämtliche vom Gas mitgerissene feste oder flüssige Verunreinigungen, sogar der größte Teil des Quecksilberdampfes zurückgehalten werden. In einigen Fällen wurde das Gas noch verflüssigt und noch durch ideale Verdampfung (Durchsprudeln durch flüssiges Gas) physikalisch gereinigt.

Tabelle 1.
Sauerstoff unter 760 mm Druck.

Nr.	Kolben	P_c	s	L_b	L_0	Mittel
1	<i>B</i>	761'24	0'65044	1'42803	1'42892	1'42892
2	<i>A</i>	765'81	0'83605	1'42806	1'42892	1'42891
	<i>B</i>	765'81	0'65433	1'42802	1'42890	
3	<i>A</i>	731'58	0'79868	1'42805	1'42897	1'42898
	<i>B</i>	731'58	0'62510	1'45805	1'42899	
4	<i>A</i>	761'69	0'83154 ₅	1'42805 ₅	1'42893	1'42894 ₅
	<i>B</i>	761'69	0'65083	1'42806	1'42896	
allgemeines Mittel 1'42894 + 0'0001(2)						

¹⁵ M. CRESPI, *Ann. Soc. Fis. Quim.* 25 (1927) 25; 27 (1929) 108; 30 (1932) 520.

Die Resultate geben wir in Tabelle 1 wieder. Dabei bedeutet: P_0 auf 0° korrigierter Einfüllungsdruck, s die gewogene Gasmenge, L_b das Brutto- und L_0 das korrigierte Litergewicht.

Bei Nr. 1, 2 und 3 wurde Sauerstoff nach der Methode a , in Nr. 4 nach der Methode b dargestellt, verwendet. Die Mittelwerte des korrigierten Litergewichtes sind je nach Darstellungsmethode und dem benützten Kolben

Darstellungsmethode	L_0	Kolben	L_0
a	1'42894	A	1'42894
b	1'42894 ₅	B	1'42894

Die Identität aller dieser Werte schließt jeden systematischen Fehler aus. Nr. 4, dessen Mittelwert mit dem allgemeinen Mittelwert identisch ist, wurde mit einem chemisch und physikalisch gereinigten Gas ausgeführt, so daß man auf dessen große Reinheit schließen darf. Der hier angegebene allgemeine Mittelwert ist mit dem bei früheren Arbeiten vom Institut erhaltenen, sowie mit neuen noch unveröffentlichten Resultaten identisch:

	L_0	Methode
MOLES und GONZALEZ (1921)	1'42892	Kolben
MOLES und CRESPI (1922)	1'42895	Volummeter
MOLES und SALAZAR (1934)	1'42895	Kolben
MOLES und ROQUERO (1936)	1'42895	Volummeter
MOLES und GARRIDO (1936)	1'42894	Kolben
	1'42894	

Er stimmt auch mit dem besten von BAXTER und STARKWEATHER¹⁶ erhaltenen Mittelwert überein. Die Genauigkeit ist aber größer, als bei allen früheren Arbeiten, so daß damit eine gründliche Eichung unseres Apparates verwirklicht worden ist.

Tabelle 2.
Sauerstoff unter 506'67 mm.

Nr.	Kolben	P_0	s	L_b	L_0	Mittel
1	A	477'55	0'52117	0'95170	1'42849	1'42846(5)
	B	477'55	0'40788 ₅	0'95167	1'42844	
2	A	510'928	0'55763	0'95177 [~]	1'42854	1'42853(5)
	B	510'928	0'34643 ₆	0'95175 ₇	1'42853	
allgemeines Mittel 1'42850 ± 0'00002(3)						

¹⁶ G. P. BAXTER und STARKWEATHER, Proc. Am. Ac. Sc. 12 (1926) 699.

Bei diesen Messungen wurde nur Sauerstoff verwendet, der nach der Methode *b* dargestellt und in jedem Falle chemisch und physikalisch gereinigt war. Die Mittelwerte für beide Kolben: $A=1.42851(5)$ und $B=1.42848(5)$ stimmen gut überein.

Tabelle 3.
Sauerstoff unter 380 mm.

Nr.	Kolben	P_0	s	L_b	L_0	Mittel
1	A	387.64	0.42298	0.71366	1.42819	1.42815(5)
	B	387.64	0.33103	0.71361	1.42812	
2	A	388.24	0.42369	0.71375	1.42836	1.42832(5)
	B	388.24	0.33158 ₅	0.71370	1.42829	
3	A	371.09	0.40503	0.71384	1.42856	1.42843(5)
	B	371.09	0.31694	0.71370	1.42831	
4	A	383.91	0.41892	0.71368	1.42823	1.42827(5)
	B	383.91	0.32789	0.71371	1.42832	
5	A	393.08	0.42893 ₅	0.71369	1.42824	1.42828(5)
	B	393.08	0.33573	0.71372	1.42833	

allgemeines Mittel $1.42829(5) \pm 0.00003(7)$

Bei Nr. 2 wurde der Sauerstoff durch Pyrolyse von reinem käuflichen KMnO_4 erhalten. In allen übrigen Reihen wurde das von uns mehrmals umkristallisierte KMnO_4 verwendet. Die Mittelwerte für beide Kolben $A=1.42831(6)$ und $B=1.42827(4)$ stimmen gut überein.

Kohlendioxyd. Reines CO_2 wurde immer durch Erhitzen von reinem NaHCO_3 im Vakuum bei etwa $90-95^\circ\text{C}$ im elektrischen Ofen dargestellt. Das NaHCO_3 wurde durch Einleiten von reinem CO_2 -Gas in eine gesättigte Na_2CO_3 -Lösung unter ständiger Rührung in kleinen Kristallen rein ausgefällt. Die Fällung wurde dreimal wiederholt und die Kristalle nach Zentrifugierung im Vakuum bei $40-50^\circ\text{C}$ getrocknet.

Das bei der Zersetzung von NaHCO_3 gebildete Wasser wurde größtenteils mit einem Kältegemisch (Eis-Salz) kondensiert, und das CO_2 über konzentrierter H_2SO_4 und P_2O_5 getrocknet, durch Glasfrittenfilter filtriert, mit flüssiger Luft kondensiert und wiederholt umsublimiert.

Mit dem so gereinigten Gas haben wir zwei Reihen Messungen angestellt, zunächst nach der gewöhnlichen Technik ohne

Eliminierung des Gases aus der Hahnkapillare vor der Wägung. In den Tabellen behalten die Zeichen die gleiche Bedeutung wie früher.

Tabelle 4.
Kohlendioxyd unter 760 mm.

Nr.	Kolben	P_0	s	L_b	L_0	Mittel
1	A	748'90	1'13121	1'97584 ₅	1'97705 ₅	1'97707(5)
	B	748'90	0'88538	1'97587 ₅	1'97709 ₅	
2	A	747'97	1'12976	1'97579 ₅	1'97702 ₅	1'97704(5)
	B	747'97	0'88421	1'97583 ₅	1'97706 ₆	
3	A	762'33	1'15152 ₅	1'97590	1'97697 ₅	1'97701
	B	762'33	0'90128	1'97595 ₅	1'97704 ₅	
allgemeines Mittel 1'97704(3) + 0'00001(6)						

Die Mittelwerte für beide Kolben zeigen einen kleinen Unterschied, der systematisch in den folgenden Messungsreihen wieder zu finden ist. Kolben A=1'97701(5); Kolben B=1'97706(5). Das Litergewicht ist merklich höher als das von anderen Autoren gefundene.

Tabelle 5.
Kohlendioxyd unter 506'67 mm.

Nr.	Kolben	P_0	s	L_b	L_0	Mittel
1	A	506'00	0'76263 ₅	1'31435	1'97260 ₅	1'97256(5)
	B	506'00	0'59685	1'31427	1'97252 ₅	
2	A	505'49	0'76178 ₅	1'31421	1'97241 ₅	1'97256(5)
	B	505'49	0'59631	1'31439	1'97271 ₅	
3	A	506'44 ₅	0'76323	1'31423	1'97243 ₅	1'97245
	B	506'44 ₅	0'59735 ₅	1'31423	1'97246 ₅	
4	A	506'65	0'76356	1'31427	1'97248 ₅	1'97247(5)
	B	506'65	0'59760	1'31423	1'97246 ₅	
allgemeines Mittel 1'97251 ± 0'00003(5)						

Die Mittelwerte für beide Kolben zeigen einen Unterschied in gleichem Sinne und gleicher Größe wie in Tabelle 4. Kolben A=1'97248(5); Kolben B=1'97254(5).

Tabelle 6.
Kohlendioxyd unter 380°0 mm.

Nr.	Kolben	P_0	s	L_b	L_0	Mittel
1	A	376·35	0·56653	0·98453	1·97016 ₅	1·97024
	B	376·35	0·44343	0·98459	1·97031 ₅	
2	A	386·77 ₅	0·58228	0·98363	1·97027 ₅	1·97021 ₆
	B	386·77 ₅	0·45569 ₅	0·98455	1·97015 ₅	
3	A	378·46 ₅	0·56968	0·98451	1·97012 ₅	1·97020
	B	378·46 ₅	0·44591	0·98457	1·97027 ₅	

allgemeines Mittel 1·97021(5) \pm 0·00003(1)

In dem Mittelwert für beide Kolben zeigt sich wieder der gleiche Unterschied von 0·00006 zwischen A und B. Diese systematische Abweichung findet ihre Erklärung darin, daß die Hahnkapillare beim Kolben B etwa doppelt so groß wie beim Kolben A war. Die Resultate zeigen sonst eine ganz befriedigende Übereinstimmung. Bei der Suche nach der Ursache der oben erwähnten Fehlerquellen haben wir die Messungen mit Kohlendioxyd wiederholt. Bei jeder Messung mit gefülltem Kolben wurde, bevor dieser vom Apparat abgetrennt wurde, die Leitung mit trockener Luft gewaschen, damit die Bedingungen in der Kapillare beim leeren und beim gefüllten Kolben genau dieselben wären. Außerdem haben wir die Messungen bei vier verschiedenen Drucken ausgeführt, um eine gründliche mathematische Behandlung der Resultate zu ermöglichen.

Tabelle 7.
Kohlendioxyd unter 760 mm (neue Reihe).

Nr.	Kolben	P_0	s	L_b	L_0	Mittel
1	A	752·61	1·13673 ₅	1·97572	1·97694 ₅	1·97695
	B	752·61	0·88968 ₅	1·97572	1·97695 ₅	
2	A	765·63	1·15652	1·97592 ₅	1·97692 ₅	1·97691(5)
	B	765·63	0·90516	1·97589 ₅	1·97690 ₅	
3	A	759·56	1·14730 ₅	1·97585 ₅	1·97695 ₅	1·97695
	B	759·56	0·89794 ₅	1·97583	1·97694 ₅	

allgemeines Mittel 1·97693(8) \pm 0·00000(5)

Die Mittelwerte für beide Kolben sind praktisch identisch [Kolben A=1·97694(1); Kolben B=1·97693(5)]. Daraus ergibt

sich, daß die obige Erklärung der beobachteten Differenz der Maßreihen der Tabellen 4, 5, 6 richtig war. Der allgemeine Mittelwert ist auch merklich niedriger, etwa -0.00010 , er ist trotzdem etwas höher, als er von anderen Autoren früher gefunden worden ist¹⁷.

Tabelle 8.
Kohlendioxyd unter 570 mm.

Nr.	Kolben	P_0	s	L_b	L_0	Mittel
1	A	564.46	0.85110	1.47926	1.97354 ₅	1.97351(5)
	B	564.46	0.66610	1.47919	1.97348 ₅	
2	A	572.15	0.86275	1.47934	1.97351 ₅	1.97354(5)
	B	572.15	0.67526	1.47936 ₆	1.97357 ₅	
3	A	575.97	0.86853 ₅	1.47939	1.97352 ₅	1.97351(5)
	B	575.97	0.67976	1.47936	1.97350 ₅	

allgemeines Mittel $1.97352(5) \pm 0.00001(4)$

Die Mittelwerte für beide Kolben: Kolben A = $1.97352(8)$ und Kolben B = $1.97352(1)$ sind wieder praktisch identisch.

Tabelle 9
Kohlendioxyd unter 475.00 mm.

Nr.	Kolben	P_0	s	L_b	L_0	Mittel
1	A	471.92	0.71098	1.23169	1.97186 ₅	1.97180
	B	"	0.55642 ₅	1.23161	1.97173 ₅	
2	A	480.67	0.72424	1.23181	1.97190 ₄	1.97189(5)
	B	"	0.56683	1.23179 ₆	1.97188 ₅	
3	B	470.20	0.55442 ₅	1.23166	1.97185 ₅	1.97185(5)
4	B	480.40	0.56650 ₅	1.23179	1.97187 ₅	1.97187(5)

allgemeines Mittel $1.97185(3) \pm 0.00003(0)$

Bei den Versuchen Nr. 3 und 4 blieb der Kolben A nicht vakuumdicht. Die Mittelwerte für beide Kolben zeigen einen kleinen Unterschied, Kolben A = 1.97188 ; Kolben B = $1.97183(8)$ der innerhalb der Meßfehler liegt. Bei Nr. 4 wurde das CO_2 während 24 Stunden über wasserfreiem $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ getrocknet.

¹⁷ Aus früheren Zahlen können wir folgende angeben: LORD RAYLEIGH 1.97673 ; LEDUC 1.97643 ; GUYE und PINTZA 1.97683 ; DESHUSSES 1.97686 ; MAAS und COOPER 1.97642 ; KLEMENC und BANKOWSKI 1.97676 .

Tabelle 10.

allgemeines Mittel $1.97012(8) \pm 0.00001(3)$

Stickoxydul. Reines umkristallisiertes NH_4NO_3 wurde im Vakuum bei etwa $230\text{--}250^\circ\text{C}$ zersetzt. Das entwickelte Wasser wurde größtenteils in einer mit Eis-Salzgemisch gekühlten Ampulle kondensiert, das Stickstoffoxydul in einer Waschröhre mit einer sauren FeSO_4 -Lösung von den Spuren von NO befreit und dann über konz. H_2SO_4 und P_2O_5 getrocknet.

Tabelle 11.

Stickoxydal unter 760 mm.

allgemeines Mittel $1.97821(5) \pm 0.00001(2)$

Die Übereinstimmung ist völlig befriedigend. Die Mittelwerte für beide Kolben zeigen auch gute Übereinstimmung: Kolben $A=1.97822(1)$, Kolben $B=1.97820(8)$. Wie im Falle des Kohlendioxyds ist der allgemeine Mittelwert merklich höher als die Resultate anderer Autoren¹⁸. Da aber unsere Zahl vom Sauerstoffwert gestützt wird, so erscheint kein Zweifel über die Genauigkeit unserer Resultate berechtigt. Außerdem ist die von uns erreichte Genauigkeit bedeutend größer.

Tabelle 12.
Stickoxydul unter 380 mm.

Nr.	Kolben	P_0	s	L_b	L_0	Mittel
1	A	373'35	0'56221	0'98489	1'97103	1'97104
	B	"	0'44002	0'98488	1'97105	
2	A	376'36	0'56673 ₅	0'98488	1'97096	1'97094
	B	"	0'44355	0'98484	1'97092	
allgemeines Mittel 1'97099 ± 0'00003						

Der Mittelwert für beide Kolben ist praktisch identisch: Kolben $A=1.97099$, Kolben $B=1.97098$. Wir haben weitere Messungen nicht als unbedingt nötig erachtet, da die erreichte Genauigkeit für genügend gehalten werden konnte.

Auswertung der Resultate.

Bei der zur Berechnung der sog. Abweichung vom AVOGADROschen Gesetz üblichen Methode wird das bei 760 mm bestimmte Litergewicht als genauer Grundwert willkürlich angenommen. Vernünftiger scheint es, jedem Wert bei verschiedenem Druck die entsprechende Genauigkeit beizumessen und dann wie

¹⁸ Die in der Literatur vorhandenen Werte über N_2O sind folgende:

LEDUC	1.9785
LORD RAYLEIGH	1.9777
GUYE u. PINTZAL	1.9777
Mittel 1.9780	

BATUECAS dagegen fand $L_0=1.9804$, J. Chim. physique 28 (1931) 572. Dieser Wert wie sämtliche von BATUECAS in Madrid erhaltenen Werte sind durch einen systematischen Fehler bei der Temperaturkorrektur des Druckes entsteht. Wir berichten andererseits darüber.

schon BAXTER und STARKWEATHER empfohlen haben¹⁹, den mathematischen Ausdruck für die Gerade, die am besten sämtlichen experimentell gefundenen Werten entspricht, zu berechnen. In einem solchen Ausdruck der Form

$$L_p = a + b p \quad 20$$

bedeutet a das Litergewicht unter dem idealen Druck $p=0$, d. h. das ideale Litergewicht. Es wird nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. In unserem Fall konnten wir angesichts der erreichten Genauigkeit bestätigen, daß auch eine einfache lineare Extrapolation genügen kann.

Ausgehend von unseren Resultaten für Sauerstoff leitet sich

$$L_p = 1.42764(3) + 0.001295 p$$

ab. Die lineare Extrapolation würde $a = L = 1.42765(0)$ ergeben.

Die nach obiger Formel berechneten Resultate stimmen mit den experimentell gefundenen gut überein:

	$p = 1.000$	0.6667	0.5000
Gef. L_p	1.42894(0)	1.42850(0)	1.42829(5).
Ber. L_p	1.42893(8)	1.42850(6)	1.42829(1).

Werden die Resultate für Kohlendioxyd auf gleiche Weise behandelt, so erhält man

$$L_p = 1.963331 + 0.013606 p.$$

Und

	$p = 1.0000$	0.7500	0.6250	0.5000
Gef. L_p	1.97693(8)	1.97352(5)	1.97185(0)	1.97012(8).
Ber. L_p	1.97693(7)	1.97353(5)	1.97183(5)	1.97013(4).

Aus dem Grenzwerte a für Kohlendioxyd und Sauerstoff errechnet sich das Verhältnis

$$\frac{1.963331}{1.427643} = 1.375226$$

und daraus das Molekulargewicht

$$M_{\text{CO}_2} = 32 \times 1.375226 = 44.007(2)$$

woraus sich das Atomgewicht

$$C = 12.007 \pm 0.0005$$

¹⁹ BAXTER u. STARKWEATHER, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. 14 (1928) 61.

²⁰ Aus oben angegebenen Gründen konnte man auf einen p^2 -Term verzichten.

ableitet. Nimmt man die linear extrapolierten Grenzwerte, so leitet sich

$$\frac{1.963318}{1.42765} = 1.37521,$$

$$M_{\text{CO}_2} = 44.006(7) \quad \text{und} \quad C = 12.006(7)$$

ab, in befriedigender Übereinstimmung mit obigen Zahlen. Dieser Wert ist mit dem von MOLES und SALAZAR aus dem Verhältnis $\text{CO}:\text{O}_2$ abgeleiteten, nämlich $C = 12.006(4)$, identisch²¹.

Wir hielten uns bei diesen Resultaten für berechtigt, beim N_2O die lineare Extrapolation zwischen 1.00 und 0.50 Atm. zu benutzen. Diese Extrapolation lieferte den Grenzwert

$$\lim L^{\text{N}_2\text{O}} = 1.96376(5),$$

womit als Verhältnis zum Sauerstoff $= 1.37552(2)$, und die Werte

$$M_{\text{N}_2\text{O}} = 44.016(7)$$

und

$$N = 14.008(3)$$

herauskommen. Dieser Wert des Atomgewichts vom Stickstoff ist wieder mit dem unter ähnlichen Bedingungen von MOLES und SALAZAR aus dem Verhältnis $\text{N}_2:\text{O}_2$, nämlich $N = 14.008(3)$ abgeleiteten, identisch. Er stimmt auch mit dem neuesten auf chemischem Weg erhaltenen²² aufs beste überein und bildet die sicherste Bestätigung des derzeit als Basis angenommenen Silberwertes $\text{Ag} = 107.880$.

* * *

Es war interessant, den Einfluß der Adsorptions- sowie der Kapillarkorrektion auf die Resultate für die Atomgewichte zu bestätigen. Nehmen wir die für Adsorption nicht korrigierten Werte für CO_2 , so leitet sich der Ausdruck

$$L_p = 1.96353(8) + 0.013502 p$$

ab. Die lineare Funktion besteht auch in diesem Fall, wie folgende Zahlen beweisen:

	$p =$	1.0000	0.7500	0.6250	0.5000
Gef.	L_p	1.97704(5)	1.97365(0)	1.97199(0)	1.97028(5).
Ber.	L_p	1.97704(0)	1.97366(4)	1.97197(7)	1.97028(9).

²¹ Wir haben in den Werten von MOLES u. SALAZAR die kleine Korrektion für Adsorption eingeführt. Damit wird $L_0 = 1.42893$ für Sauerstoff und $L_0 = 1.25000$ für Kohlenoxyd unter 760 mm.

²² HÖNIGSCHMID, ZINTL u. THILO, Z. anorg. allg. Chem. **163** (1927) 65; BAXTER u. GREENE, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 604.

Mit dem Grenzwerte für CO_2 und O_2 erhält man das Verhältnis 1'375368 und daraus

$$M_{\text{CO}_2} = 44'011(8) \quad \text{und} \quad C = 12'011(8).$$

Dieser Wert für das Atomgewicht von Kohlenstoff ist den von WOODHEAD und WHYTLAW GRAY und von CAWOOD und PATTERSON mit der Mikrowaage erhaltenen sehr ähnlich und läßt die Vermutung sehr wahrscheinlich erscheinen, daß auch diese unter dem Einfluß des Adsorptionsfehlers entstanden sind.

Mit dem von der Kapillarkorrektion nicht korrigierten CO_2 -Werte leitet man für das Verhältnis der Grenzwerte

$$\frac{1'963387}{1'42765} = 1'37525(8)$$

und daraus

$$M_{\text{CO}_2} = 44'008(2) \quad \text{und} \quad C = 12'008(2) \text{ ab.}$$

Der Einfluß der Kapillarkorrektion ist also viel schwächer und erklärt uns, warum aus den nicht korrigierten Werten vielfach ziemlich richtige Zahlen herauskommen.

* * *

Aus obigen Darlegungen folgt:

a) Die Methode der Grenzdichte liefert die genauesten Resultate für Molekular- bzw. Atomgewichte von gasförmigen Körpern, wenn das Verhältnis der Litergewichte von Sauerstoff und des betreffenden Gases unter verschiedenen Drucken bei sonst gleichen Bedingungen bestimmt und zum idealen Druck $p=0$ extrapoliert wird. Das so erhaltene ideale Verhältnis mit 32 multipliziert ergibt das gesuchte Molekulargewicht, ohne daß man irgend eine Hilfskonstante benützen müßte.

b) Wird für die genaue Bestimmung von Druck, Gasgewicht und Temperatur besonders gesorgt, so läßt sich ohne Schwierigkeit die Genauigkeit von 10^{-5} in sämtlichen Daten erreichen. Dafür wurde eine besondere hier beschriebene Einrichtung erfolgreich benutzt.

c) Als absolute Werte der Litergewichte unter verschiedenem Drucke auf 760 mm bezogen erhalten wir:

Gas	$p = 760$	570	506'67	475	380 mm
O_2	1'42894(0)	—	1'42850(0)	—	1'42829(5)
CO_2	1'97693(8)	1'97352(5)	—	1'97185(3)	1'97012(8)
N_2O	1'97821(5)	—	—	—	1'97099(0)

Der Grundwert für Sauerstoff ist mit dem allgemeinen Mittel aller früheren im hiesigen Institut nach verschiedenen Methoden und mit Gas aus verschiedensten chemischen Quellen erhaltenen Resultaten identisch. Er stimmt auch mit dem internationalen Wert völlig überein. Andererseits wird dieser Wert noch von neuen im hiesigen Institut ausgeführten, noch unveröffentlichten Messungen gestützt. Die Literwerte unter 760 mm für CO_2 und N_2O sind merklich höher, als die von anderen Autoren gefundenen, die meist ohne die Bezugsquelle von Sauerstoff bestimmt wurden.

Aus den zum idealen $p=0$ Druck extrapolierten Literwerten lassen sich die Molarverhältnisse:

$$\frac{\lim_{\text{lim}} L_{\text{CO}_2}}{\lim_{\text{lim}} L_{\text{O}_2}} = 1.375226 \quad \text{und} \quad \frac{\lim_{\text{lim}} L_{\text{N}_2\text{O}}}{\lim_{\text{lim}} L_{\text{O}_2}} = 1.375522$$

ableiten und daraus die Molekulargewichte berechnen:

$$M_{\text{CO}_2} = 44.007 \quad \text{und} \quad M_{\text{N}_2\text{O}} = 44.0167,$$

welche zu den Atomgewichten:

$$C = 12.007 \pm 0.0005 \quad \text{und} \quad N = 14.008(3) \pm 0.0005$$

führen.

Beide Werte stimmen mit den von MOLES und SALAZAR aus den Verhältnissen $\text{CO}:\text{O}_2$ und $\text{N}_2:\text{O}_2$ abgeleiteten vollständig überein. Der Wert für Kohlenstoff ist auch durch den aus den neuesten Angaben über Atommassen und Isotopenverhältnis abgeleiteten und auf die chemische Skala bezogenen Wert $C=12.007$ gestützt. Der Wert für Stickstoff, der direkt auf Kohlenstoff bezogen ist, stimmt mit dem besten auf chemischem Wege erhaltenen Atomgewichtswert überein.

d) Es wurde der Einfluß der Adsorption auf den Atomgewichtswert für C geprüft und eine darauf fußende Erklärung für die in neuesten Untersuchungen mit der Mikrowaage höher gefundenen Werte vorgeschlagen.

Studien zum Ramaneffekt

LXI. Das Ramanspektrum organischer Substanzen (Benzol-Derivate XI)

Von

L. KAHOVEC und A. W. REITZ

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 28. 10. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 29. 10. 1936)

Wir teilen ergänzende Messungen zu der im hiesigen Institut durchgeführten Beobachtungsreihe¹ über die Spektren von Benzolderivaten mit. Zur Untersuchung gelangten zunächst die Körper $C_6H_5 \cdot X$ mit $X = F, SH, NH \cdot CH_3, N(CH_3)_2, N(C_2H_5)_2$, für die bereits Beobachtungen vorliegen; ferner die Derivate mit $X = S \cdot CH_3, S \cdot C_2H_5, NH \cdot C_2H_5, NH \cdot CH(CH_3)_2, O \cdot C_2H_5, C_3H_7, CH \cdot (CH_3)_2$, deren Ramanspektren unseres Wissens bisher noch nicht aufgenommen wurden; endlich werden die ebenfalls bisher noch unbekannten Spektren von Diphenyl-Disulfid und 1, 3, 5-Tribrombenzol mitgeteilt, die mit der CONRAD-BILLROTH'schen „Aufstrahlungs-Methode“ am Kristallpulver gewonnen wurden. Es handelte sich bei diesen Messungen teils um Vervollständigung des systematisch gesammelten Beobachtungsmateriales, teils um Beseitigung einiger Unstimmigkeiten.

A. Die Anomalien im Spektrum von Fluorbenzol und Thiophenol.

Um die Regelmäßigkeiten in den Spektren der monosubstituierten Benzole besser als bisher (vgl. etwa KOHLRAUSCH¹ und KOHLRAUSCH-PONGRATZ²) erkennen und dadurch die Anomalien in den Spektren von Fluorbenzol und Thiophenol deutlicher hervortreten zu lassen, wurden (vgl. den zweiten Teil des Anhangs) durch Zusammenfassung der besten zugänglichen Messungen an

¹ Sammelbericht: K. W. F. KOHLRAUSCH, Physik. Z. **37** (1936) 58.

² K. W. F. KOHLRAUSCH u. A. PONGRATZ, Mh. Chem. **61** (1933) 427 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **142** (1933) 637.

Anilin, Phenol, Toluol, Fluor-, Chlor-, Brom-, Jodbenzol zuerst „gemittelte“ Streuspektren gerechnet und aus diesen dann die Ramanspektren abgeleitet. Das Ergebnis wird im folgenden besprochen.

Tabelle 1.

Korrespondierende Linien in den Spektren von $C_6H_5 \cdot X$.

X	γ	ω_{10}	ω_1	ω_2	ω_4	ω_3	ω_{11}	ω_6	$\omega_{718,9}$
NH ₂	234 (3)	386 (3)	534 (3)	615 (3)	817 (8b)	994 (10)	1030 (5)	1275 (3)	1601 (10b)
OH	242 (6b)	—	532 (5)	617 (5)	812 (8b)	1000 (12)	1025 (8)	1253 (4b)	1598 (5d)
F	241 (9)	—	518 (4)	612 (3)	806 (8)	1009 (12)	1022 (1)	1220 (4)	1599 (4b)
CH ₃	217 (5b)	342 (1)	522 (5)	623 (4)	784 (8)	1004 (10)	1029 (6)	1210 (5)	1605 (5)
Cl	192 (5)	297 (4)	417 (4)	615 (4)	701 (5)	1002 (10)	1023 (6)	1083 (5)	1583 (6b)
SH	188 (8)	278 (5)	411 (7)	615 (6)	697 (7)	1000 (15)	1024 (9)	1092 (9)	1581 (10)
Br	181 (6)	255 (3)	315 (10)	611 (3)	673 (6)	1001 (12)	1020 (5)	1072 (4)	1580 (5b)
J	166 (5)	223 (2)	266 (10)	613 (3)	654 (5)	998 (10)	1016 (6)	1061 (2)	1572 (5)
	$\gamma(CH)?$	$\gamma(CH)$	$\delta(CH)$	$\delta(CH)$	$\delta(CH)$	$\omega_5?$	$\nu(CH)$	$\nu(CH)$	$\nu(CH)$
NH ₂	755 (2)	(ν)	1155 (5)	—	—	1500 ($1/2$)	—	3053 (5)	—
OH	751 (3)	826 (3)	1154 (5b)	1170 (4)	1429 (0b)	1498 (0)	2991 (0)	3062 (10 b)	3200 (0b)
F	756 (1)	830 (1)	1157 (5)	—	—	1497 (1)	3027 (1)	3076 (12 b)	3185 (1)
CH ₃	730 (0)	842 (1)	1154 (2)	1182 (1)	1436 (1b)	1500 (0)	3003 ($1/2$)	3056 (10 b)	—
Cl	740 (1)	832 (1)	1157 (3)	1176 (1)	1442 (0)	1475 (0)	3003 (0)	3068 (10 b)	3163 (1)
SH	734 (2)	835 (1)	1159 (6)	1180 (4)	1442 (1)	1482 (1)	—	3058 (12 b)	3151 (2)
Br	734 (1)	827 (0)	1159 (3)	1176 (3)	1447 (1)	1477 (0)	3004 (0)	3063 (10 b)	3152 (3)
J	733 (1)	838 (1)	1158 (3)	1184 (2)	1438 (1)	1470 (1)	2999 (0)	3058 (10 b)	3141 (1)

Diejenigen Frequenzen, die mehr oder weniger zweifelsfrei zu gleichen Schwingungsformen des Moleküles $C_6H_5 \cdot X$ gehören, sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Im oberen Feld zunächst jene Frequenzen, die KOHLRAUSCH¹ den Schwingungen des Benzolkernes zugeordnet hat; von ihnen gehören ω_1 , ω_4 , ω_3 , ω_{11} , ω_6 , ω_7 zu symmetrischen Formen, die polarisiert und mit hoher Intensität zu erwarten sind, γ , ω_{10} , ω_2 , ω_5 , ω_8 , ω_9 zu antisymmetrischen Formen. ω_6 wurde von KOHLRAUSCH nicht identifiziert; dem Ergebnis seiner Überslagsrechnung nach sollte diese Frequenz, die von einer $\nu(C \cdot C)$ -Schwingung stammt, um 1500 cm^{-1} liegen. In der Tat findet sich (vgl. das untere Feld der Tab. 1) in diesem Gebiet mit großer Regelmäßigkeit eine schwache Linie mit etwa dem gleichen Gang des Frequenzwertes in Abhängigkeit von X,

wie er bei $\omega_7, 8, 9$ zu bemerken ist. Wir glauben daher $\Delta\nu=1500$ bis 1470 mit ω_5 identifizieren zu dürfen.

Im unteren Feld der Tabelle („ ν “ heißt: verdeckt durch eine Frequenz anderer Herkunft) sind regelmäßig wiederkehrende Frequenzwerte zusammengestellt, die vermutlich durchwegs (mit Ausnahme von ω_5) zu CH-Deformations- bzw. Valenzfrequenzen gehören. Ein Linienverbot wie im nichtsubstituierten Benzol existiert ja für die hier vorhandene Symmetrie C_{2v} nicht mehr. Außer den schon im „Normal“-Spektrum des Benzoles selbst auftretenden CH-Linien 849, 1178, 3060, 3187 sind daher noch $3\nu(\text{CH})$, $4\delta(\text{CH})$, $4\gamma(\text{CH})$ -Frequenzen zu erwarten, von denen allerdings einige durch zufällige Entartung untereinander frequenzgleich sein können.

Richtigkeit der obigen Zuordnung vorausgesetzt, sind dann bezüglich ihrer Frequenz von 15 Schwingungsformen der C·C-Kette 12, von 15 CH-Schwingungen 8 bekannt. Unbekannt sind noch die zu 3 vermutlich *sehr* langsamen $\gamma(\text{C}\cdot\text{C})$ -Schwingungen und die zu 7 CH-Schwingungen gehörigen Frequenzen; möglicherweise sind erstere wegen der Kleinheit des $\Delta\nu$ -Wertes, letztere wegen gegenseitiger Überdeckung überhaupt nicht beobachtbar.

Außer den in Tabelle 1 untergebrachten Frequenzen wurden nun laut Anhang noch weitere Frequenzen beobachtet, die wir in drei Gruppen teilen:

Zur *ersten Gruppe* gehören „innere Schwingungen“ des Substituenten, wenn dieser komplex ist. Zu dieser Gruppe rechnen wir: $\nu(\text{NH}_2)=3360(3b)$ in Anilin; $\nu(\text{OH})=3526(0b)$ in Phenol, $\nu(\text{SH})=2565(10b)$ in Thiophenol; $\delta(\text{CH})=1379(3)$ und $1452(0)$; $\nu(\text{CH})=2731(1/2)$, $2869(3b)$, $2919(8b)$, $3035(4b)$ und vielleicht auch $2980(4)$ in Toluol³.

Zur *zweiten Gruppe* rechnen wir weniger gesicherte Frequenzen, die vielleicht noch den oben erwähnten fehlenden Ring- und CH-Schwingungen zugeordnet werden könnten:

X	$\gamma(\text{C}\cdot\text{C})?$	$\gamma(\text{CH})?$	$\delta(\text{CH})?$	$\nu(\text{CH})?$
NH ₂ :	—	—	—	—
OH :	505 (1/2)	786 (0)	—	3051 (5) 3085 (1/2)
F :	497 (0)	—	1292 (00)	—
CH ₃ :	—	811 (1/2)	—	3070 (6b)

³ Vgl. K. W. F. KOHLRAUSCH u. A. PONGRATZ, Mh. Chem. **65** (1934) 6 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **143** (1934) 358.

X	$\gamma(\text{C}\cdot\text{C})?$	$\gamma(\text{CH})?$	$\delta(\text{CH})?$	$\nu(\text{CH})?$
Cl :	465 (1)	785 (00)	1322 (0)	3027 (0) 3141 (0)
SH :	460 (0)	—	1326 (1)	—
Br :	353 (1b)	795 (0)	1322 (0)	—
J :	315 (0)	—	1319 (1)	3131 (1)

Daß diese Linien nicht in allen Fällen gefunden wurden, könnte man mit Rücksicht auf ihre geringe Intensität und auf die Möglichkeit von Überdeckungen verstehen. Vielleicht sind auch noch einige der restlichen Linien in diese zweite Gruppe zu übernehmen, doch ist die Unsicherheit dann schon recht groß.

In die *dritte Gruppe* ordnen wir die überbleibenden Frequenzen ein, es sind dies:

In Anilin: —

- „ Phenol: 590 (00), 990 (00), 1014 (00), 1070 (0)
- „ Fluorbenzol: **997 (3)**, 1068 (0), 1625 (0), 2917 (1), 2986 (1)
- „ Toluol: 895 ($1\frac{1}{2}$), 980 ($1\frac{1}{2}$), 991 ($1\frac{1}{2}$)
- „ Chlorbenzol: 273 (0), 931 (0), 990 (0), 1013 (00), 1122 (1), 1368 (0), 1395 (0), 2329 (0)
- „ Brombenzol: 1614 (0), 1667 (0), 2233 (0), 2333 (0)
- „ Jodbenzol: 1257 (0), 1615 (0), 1660 (0), 2326 (0)
- „ Thiophenol: **896 (5)**, **919 (5)**, **1118 (7)**, **1265 (2)**, 1377 ($1\frac{1}{2}$).

Diese restlichen Linien bilden wieder zwei Kategorien. Die eine umfaßt schwache Linien, die nur bei Überexposition auftreten; dies sind, worauf KOHLRAUSCH mehrmals hingewiesen hat, Versuchsbedingungen, die das Auftreten von Ober- und Kombinationstönen sowie das Hervortreten der stärksten Linien, die zu spurenweis vorhandenen Verunreinigungen gehören, begünstigen. Wenn bei beabsichtigter Überexposition nicht vorher die chemische Reinigung der Substanz auf eine Stufe getrieben wird, die mit den üblichen Mitteln kaum erreichbar ist, kann dem Einwand, daß z. B. die Linie 991 ($1\frac{1}{2}$) in Toluol auf das Vorhandensein minimaler Mengen von Benzol zurückzuführen sei, nicht begegnet werden. Wir wollen von der Diskussion dieser Linien daher absehen.

Zur zweiten Kategorie gehören die Linien 997 (3) in Fluorbenzol und 896 (5), 919 (5), 1118 (7), 1265 (2) in Thiophenol. Diese stellen deutliche Anomalien dar; Fluorbenzol zeigt eine weitere Anomalie insofern, als die Linie mit der Frequenz 1022 (vgl. Tab. 1) so wenig intensiv ist, daß die Zuordnung zu ω_{11} in Frage gestellt wird. In Bezug auf Thiophenol sind wir der Meinung,

daß eine Umwandlung des Moleküles bei Belichtung eintritt und die anomalen Linien nicht zu $C_6H_5 \cdot SH$ gehören. Dafür spricht, daß bei Verätherung des Thiophenols mindestens die Linien 896 und 919 verschwinden, während die Alkylierung der OH -, NH_2 - oder CH_3 -Gruppe in Phenol, Anilin, Toluol (vgl. Fig. 2 des nächsten Abschnittes) keine so durchgreifende Veränderung der Spektren bewirkt. Da in der Literatur angegeben wird, daß sich Thiophenol schon beim Stehen zum Teil in Diphenyl-Disulfid $C_6H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_5$ umwandelt, war es naheliegend, zu untersuchen, ob die fraglichen Linien vielleicht der letzteren Substanz angehören. Dies ist nicht der Fall (vgl. Anhang Nr. 13), so daß wir derzeit keine Erklärung für die Sonderstellung des Thiophenolspektrums geben können*.

B. Benzol-Monoderivate mit verlängerter Seitenkette.

Nach unserer Untersuchung⁴ der Benzylverbindungen $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot X$ hat F. TRENKLER⁵ Versuche an mechanischen Modellen durchgeführt, bei denen am ebenen ausgeglichenen Sechser-Ring eine gewinkelte Zwei-Massenkette angesetzt war; im Modell von der Form $m_6 \cdot m \cdot m_x$ wurde dabei die Masse m_x von $m_x = m$, über $m_x = 2m$ bis $m_x = 3.9m$ variiert, was ungefähr der Massenverteilung in Äthylbenzol, Benzyl-Chlorid und Benzylbromid entspricht. Wir verwendeten TRENKLERs Modellbeobachtungen (vgl. Tab. III der zitierten Arbeit) zu einer versuchsweisen Deutung der Schwingungsspektren zunächst der Benzylverbindungen und im weiteren der Verbindungen $C_6H_5 \cdot X \cdot Y$.

Im oberen Feld der Fig. 1 sind die am Modell, im unteren Feld die im Ramanspektrum des Moleküles beobachteten Frequenzen in der üblichen Art graphisch dargestellt. Leider sind die Modellversuche erstens nicht ganz vollständig und zweitens nicht ganz regulär; ω_{13} — bezügl. der Frequenzbenennung und der zugehörigen Schwingungsformen sei auf die Arbeiten von KOHLRAUSCH¹ und TRENKLER⁵ verwiesen — konnte nicht beobachtet werden und beim Übergang von einem zum andern Modell treten manchmal Frequenzsprünge auf, die nur als Unvollkommenheiten des Versuches gedeutet werden können.

* Anmerkung bei der Korrektur: Auch im Ramanspektrum einer ungefähr 20%igen benzolischen Lösung von Diphenyl-disulfid fehlen die Linien 896 und 919.

⁴ A. W. REITZ u. W. STOCKMAIR, Mh. Chem. 67 (1935) 92 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 144 (1935) 666.

⁵ F. TRENKLER, Physik. Z. 37 (1936) 338.

In den Molekülspektren wurden die laut Tabelle 1 nicht zu Kettenschwingungen gehörigen Frequenzen mit einer Ausnahme nicht eingezeichnet: diese betrifft die zu $\delta(\text{CH})$ der Methylgruppe in Toluol gehörige Linie 1379, von der wir glauben, daß sie sich bei Substitution in der in der Figur angedeuteten Art nach tie-

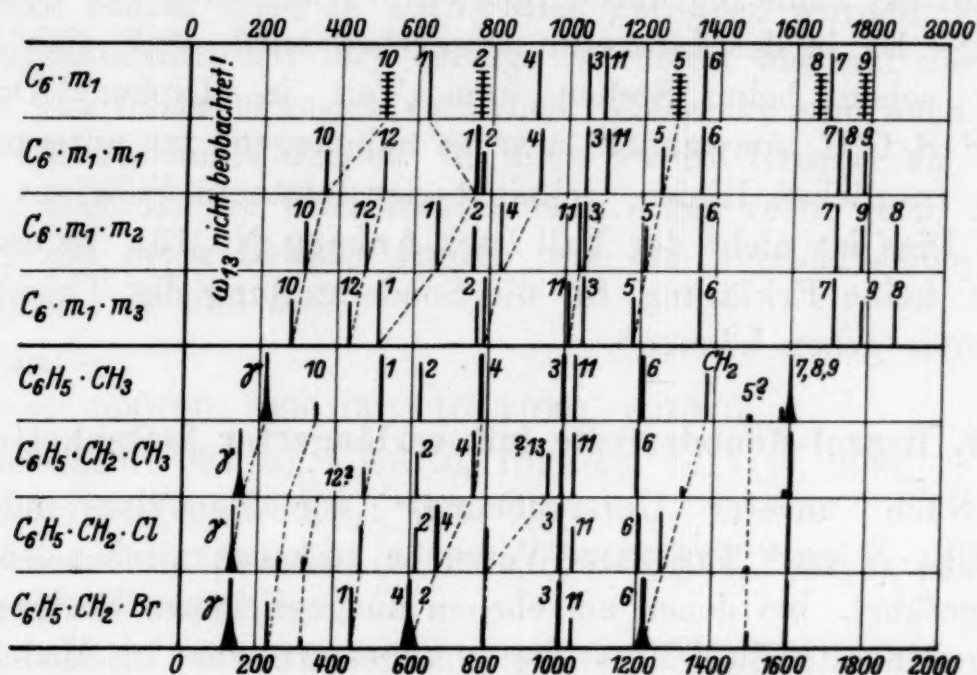


Fig. 1. Modell- und Ramanspektren von Benzylverbindungen.

feren Werten verschiebt und in Benzylbromid mit ω_6 zusammenfällt; dabei wird die Intensität durch das substituierte Halogenatom sehr verstärkt.

Nicht eingetragen wurden daher (außer den $\nu(\text{CH})$ -Frequenzen):

In Äthylbenzol 547 ($1/2$), 900 ($1/2$), 1063 ($1/2$) und $\delta(\text{CH})=833$ ($1/2$), 1154 (1), 1446 (3 b)

in Benzylchlorid 556 (1), 897 (00) und $\delta(\text{CH})=764$ (3), 1160 (1 b), 1442 (0)

in Benzylbromid 548 (2), 690 (0), 1114 (1) und $\delta(\text{CH})=755$ (2), 1163 (2 b), 1438 (1).

Man sieht, daß sich die meisten der gefundenen Frequenzen in dieser Art zwanglos deuten lassen. Gestützt auf diese Zuordnung kann man nun auch die im methylierten Anilin, Phenol, Thiophenol beobachteten Linien auf bestimmte Schwingungsformen zurückführen; dies ist in Figur 2 durchgeführt, die die spektralen Übergänge $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{XH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{X} \cdot \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{X} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ mit $\text{X}=\text{NH}$, O, CH_2 , S wiedergibt.

In dieser Figur sind durch Kreuze bezeichnet jene Linien, die zu $\delta(\text{CH})$ -Frequenzen der substituierenden aliphatischen Kette gehören; durch Ringe jene Linien, die laut Tabelle 1, untere Hälfte, der aromatischen CH-Bindung zuzuordnen sind; durch Ziffern jene Linien, die nach Tabelle 1, obere Hälfte, bzw. nach Fig. 1 als zu Kettenschwingungen gehörig anzusehen sind. Wir haben seinerzeit⁴ aus den Spektren der Methoxy-Benzole abge-

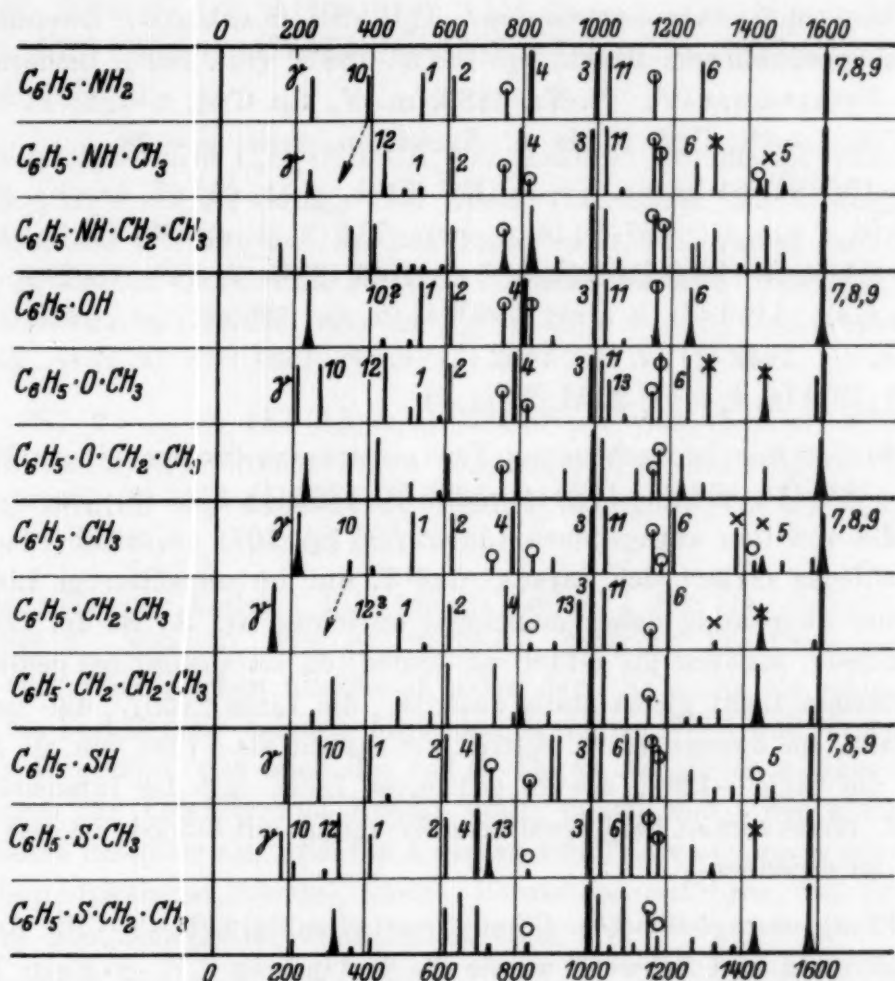


Fig. 2. Der spektrale Übergang $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{XH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{X} \cdot \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{X} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

leitet, daß im Frequenzgebiet unter 1700 cm^{-1} die Linien 1040, 1300, 1450 für den Substituenten $\text{O} \cdot \text{CH}_3$ charakteristisch sind, haben 1300 und 1450 als $\delta(\text{CH})$ und 1040 als $\nu(\text{O} \cdot \text{CH}_3)$ -Schwingung interpretiert. Mit letzterer Deutung wesensgleich ist die hier getroffene Zuordnung zu ω_{13} : Benzol selbst hat 9 Kettenschwingungen $\omega_1 \dots \omega_9$; wird $\text{O} \cdot \text{CH}_3$ substituiert, so kommen unter anderem zwei Valenzschwingungen ω_{11} und ω_{13} zu den „Kettenschwingungen“ hinzu, von denen letztere wesentlich für die Bindung $\text{O} \cdot \text{CH}_3$ charakteristisch ist. Dementsprechend nimmt ω_{13} beim Übergang $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$ ($\omega_{13} = 1033 \rightarrow 965 \rightarrow 728$) ungefähr gleichartig ab wie beim Über-

gang $\text{HO} \cdot \text{CH}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH}_3 \rightarrow \text{HS} \cdot \text{CH}_3$ ($\omega = 1034 \rightarrow 990 \rightarrow 704$). Daher sollte ω_{13} in Methylanilin ebenfalls bei etwa 1030 cm^{-1} liegen, wurde jedoch nicht gefunden; vielleicht findet eine Überdeckung durch ω_{11} statt.

Anhang.

A. Beobachtete Spektren.

1. *Thiophenol (Phenyl-mercaptan)*. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SH}$ (KAHLBAUM). Zweimalige Destillation bei gewöhnlichem Druck. Sp. $168^\circ 9' - 169^\circ 3'$ (Lit. 169°). Bisherige Beobachtungen: VENKATESWARAN⁶. Pl.-Nr. 1889, m. F., Sp. $0^\circ 04'$, $t = 21$; Pl.-Nr. 1890, o. F., Sp. $0^\circ 03'$, $t = 28$; Ugd. s. bis m., Spektrum stark; $n = 68$.

$\Delta\nu = 188$ (8b) (+k, $\pm e$, c, +b); 278 (5) (k, $\pm e$); 411 (7) (f, $\pm e$, c); 460 (0) (e); 615 (6) (k, i, g, e, c); 697 (7) (k, f, $\pm e$); 734 (2) (k, e); 835 (1) (k, e); 896 (5) (k, e); 919 (5) (k, e); 1000 (15) (k, i, f, e); 1024 (9) (k, i, f, e); 1092 (9) (k, i, e); 1118 (7) (k, i, e); 1159 (6) (k, i, e); 1180 (4) (k, e); 1265 (2) (e); 1326 (1) (k, e); 1377 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1442 (1) (k, e); 1482 (1) (k, e); 1581 (10) (k, f, e); 2565 (10b) (k, e); 3058 (12b) (p, k, i, e); 3151 (2) (q, e).

Gegenüber den Beobachtungen VENKATESWARANS fanden wir zusätzlich die Linien: $\Delta\nu = 835$ (1), 896 (5), 1180 (4), 1265 (2), 1326 (1), 3151 (2); dagegen fanden wir *nicht* die von ihm angegebenen Linien 596 (0), 1071 (0), 2945 (1b). Ein Teil des Unterschiedes erklärt sich daraus, daß V. nur im ungefilterten Licht beobachtete, seine Zuordnung daher manchmal unrichtig ist. So ist die Linie 21758 nicht als k -2947, sondern als e -1180 zu deuten, da sie sowohl bei gefiltertem als bei ungefiltertem Licht gleich stark auftritt; die Linie 21557, die im ersteren Falle schwach, im zweiten stark auftritt, ist sowohl als e -1381 wie als k -3148 zu erklären; die Linie e -1265, die im gefilterten Licht mit der Intensität 2 beobachtet wird, verschwimmt bei ungefilterter Erregung mit k -3054, ist also in diesem Fall nicht zu erkennen.

2. *Phenyl-methyl-thioäther* (Phenyl-methyl-sulfid) $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$. Aus Phenylmagnesiumbromid und Schwefel wurde die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{MgBr}$ hergestellt und diese mit der entsprechenden Menge CH_3J erhitzt. Nach dem Zersetzen mit verd. $\text{H} \cdot \text{Cl}$ wurde die ätherische Lösung mit H_2O und Lauge gewaschen und mit CaCl_2 getrocknet. Der Ätherrückstand wurde zweimal im Vakuum destilliert, zur Entfernung der Gelbfärbung mit Hg geschüttelt und nochmals destilliert. Sdp.₁₂ $74^\circ 2'$; Sdp.₇₆₀ $191 - 192^\circ 4'$ (Lit.: $187 - 188$; $187 - 190^\circ$). Wegen starker Fluoreszenz konnte nur im gefilterten Licht exponiert werden. Bisherige Beobachtung: keine. Pl.-Nr. 1882, m. F., Sp. $0^\circ 04'$, $t = 27$; Ugd. m., Sp. st.; $n = 34$.

$\Delta\nu = 181$ (3) (e); 210 (1) (e); 293 ($\frac{1}{2}$) (e); 328 (6) ($\pm e$, c); 415 (3) (e, c); 615 (4) (e, c); 689 (6) (e); 728 (3b) (e, c); 830 ($\frac{1}{2}$) (e); 996 (15) (g, f, e); 1023 (8) (f, e); 1086 (10) (e); 1106 (5) (e); 1154 (6) (e); 1182 (3) (e); 1267 (2) (e); 1321 (1b) (e); 1435 (4) (f, e); 1578 (12) (g, f, e); 2919 (3) (e); 2992 (2) (e); 3055 (4) (e).

Es ist, da das von Hgk erregte Streuspektrum nicht erhalten werden konnte, unsicher, ob die Streulinie 22044 (2) so wie oben als g -995 oder so wie

⁶ S. VENKATESWARAN, Indian J. Physics 5 (1930) 219.

in $C_6H_5 \cdot SH$ als e -894 zu deuten ist; die Intensitätsverhältnisse sprechen so wie im folgenden Fall Nr. 3 für die erstere Zuordnung.

3. *Phenyl-äthyl-thioäther* $C_6H_5 \cdot S \cdot C_2H_5$. Darstellung analog zu Nr. 2; viermalige Vakuumdestillation. Sdp_{12} 85° ; Sdp_{760} $201.6-204.6^\circ$ (Lit. $200-206^\circ$). Bisherige Beobachtung: keine. Pl.-Nr. 2076, m. F., Sp. 0'06, $t=12$; Ugd. m., Sp. st.; $n=33$.

$\Delta\nu=204$ (1) (e, c); 320 (3b) (e); 365 ($1/2$) (e); 416 (1) (e, c); 614 (3) (e, c); 653 (4) (e, c); 695 (3) (e); 729 ($1/2$) (e); 831 (0) (e); 995 (12) (g, f, e); 1023 (4) (e); 1049 (0) (e); 1089 (8) (e); 1116 (0) (e); 1154 (3) (e); 1178 (1) (e); 1273 (1) (e); 1331 (0) (e); 1378 ($1/2$) (e); 1437 (2b) (e); 1582 (8b) (g, f, e); 2873 (1) ($e?$); 2927 (1) (e); 3052 (4b) (e).

4. *N-Methyl-anilin* $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3$ (KAHLBAUM). Zweimalige Vakuumdestillation. Sdp_{12} $81.0-81.2^\circ$; Sdp_{760} $194-194.8^\circ$ (Lit. 194°). Die anfangs schwach gelbliche Substanz verfärbt sich bei Belichtung nach Gelbbraun; daher nur Aufnahme im gefilterten Licht und 3maliger Substanzwechsel. Bisherige Beobachtung: GANESAN-THATTE⁷. Pl.-Nr. 1884, m. F., Sp. 0'06, $t=12$; Ugd. keiner, Sp. st.; $n=30$.

$\Delta\nu=237$ (2b) (e, c); 427 (3b) (e, c); 484 (0) (e); 522 (0) (e, c); 610 (2) (e, c); 746 (2) (e, c); 795 (5) (e, c); 821 (1) (e, c); 985 (10) (g, f, e); 1021 (5) (e); 1065 (0) (e); 1150 (4) (e); 1176 (3) (e); 1260 (2) (e); 1316 (4) (e); 1424 (1b) (e); 1443 (1) (e); 1497 (1b) (e); 1600 (8) (f, e); 3047 (2) ($e?$).

GANESAN-THATTE finden: $\Delta\nu=448$ (0), 586 (1)?, 605 (1), 945 (0), 995 (5), 1180 (2), 1592 (1), 3060 (3), 3120 (2), 3289 (0), 3432 (2). Die Übereinstimmung, wenn man von einer solchen überhaupt reden darf, ist mehr als schlecht; ähnlich liegen die Verhältnisse bei den folgenden Spektren Nr. 6 und 7. An anderer Stelle^{8, 9} wurde gezeigt, daß auch die von G.-Th. in der gleichen Arbeit angegebenen Spektren für Toluidin und Xylidin völlig falsch sind. Wir könnten noch eine ganze Reihe Beispiele aus anderen Arbeiten von THATTE-GANESAN oder THATTE-JOGLEKAR über organische Nitrate, Amide, Borate etc. anführen, bei denen ähnliche schwere Unstimmigkeiten festzustellen sind.

5. *N-Äthyl-anilin* $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_5$ (FRAENKEL-LANDAU). Zweimalige Vakuumdestillation, beim zweiten Male direkt in das Ramanrohr, das evakuiert abgeschmolzen wurde. Sdp_{12} $89.0-89.5^\circ$, Sdp_{760} $203.6-205.6^\circ$ (Lit. 206°). Bisherige Beobachtungen: keine. Bei Belichtung o. F. überstarker Ugd.; Pl.-Nr. 2082, m. F. Sp. 0'06, $t=12$; Ugd. s. bis m., Sp. st.; $n=40$.

$\Delta\nu=161$ (2) (e); 219 (1) (e); 344 (3) ($\pm e, c$); 410 (3) ($\pm e, c$); 470 ($1/2$) (e); 505 (0) (e); 534 (00) (e); 590 (0) (e); 615 (3) (e, c); 753 (3b) (f, e, c); 830 (5b) (e, c); 895 (1) (e); 987 (12) (f, e); 1024 (6) (e); 1057 (1) (e); 1152 (4) (f, e); 1177 (3) (e); 1252 (2) (e); 1269 (2) (e); 1314 (3) (e); 1377 (00) (e); 1428 ($1/2$) (e); 1450 (2) (e); 1492 (1) (e); 1600 (10) (f, e); 2871 (1) (e); 2926 (1) (e); 2976 ($1/2$) (e); 3051 (3) (e).

⁷ A. S. GANESAN u. V. N. THATTE, Z. Physik **70** (1931) 131.

⁸ A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH u. A. PONGRATZ, Mh. Chem. **60** (1932) 253 bzw. S.-B. Akad. Wien (IIa) **141** (1932) 113.

⁹ K. W. F. KOHLRAUSCH u. A. PONGRATZ, Mh. Chem. **63** (1933) 427 bzw. S.-B. Akad. Wien (IIb) **142** (1933) 637.

6. *N-Dimethyl-anilin* $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$ (FRAENKEL-LANDAU). Einmalige Destillation bei herrschendem, einmal bei vermindertem Druck. Sdp.₁₈ 82'4–82'8°; Sdp.₇₆₀ 193'2–193'4° (Lit. 194°). Aufnahme o. F. wegen überstarken Untergrundes zwecklos. Bisherige Beobachtungen: DADIEU-KOHLRAUSCH, BONINO-BRÜLL (S. R. E. p. 330), GANESAN-THATTE⁷. Gegenüber diesen Ergebnissen bedeutet die folgende Aufnahme eine merkliche Verbesserung. Pl.-Nr. 2039, m. F., Sp. 0'06, t=12; Ugd. m., Sp. s. st.; n=39.

$\Delta\nu=152$ (7b) ($\pm e$); 305 (1) (e); 398 (4b) ($\pm e, c$); 462 (4) ($\pm e, c$); 509 (1) (e, c); 612 (1) (e, c); 738 (10) (f, $\pm e, c$); 803 (3) (e, c); 946 (6) (g, e); 988 (12) (g, e); 1030 (9) (e); 1126 (1) (e); 1158 (6) (e); 1189 (4) (e); 1226 ($\frac{1}{2}$) (e); 1344 (5) (e); 1412 (1) (e); 1444 (4) (e); 1477 (1) (e); 1599 (10b) (g, f, e); 2993 (0) (e); 3069 (3) (e).

7. *N-Diäthyl-anilin* $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2$ (FRAENKEL-LANDAU). Zweimalige Destillation im Vakuum; Sdp.₁₅ 100'8°; Sdp.₇₆₀ 214'5 (Lit. 215'5°). Bisherige Beobachtungen: GANESAN-THATTE⁷. Pl.-Nr. 2041. m. F., Sp. 0'06, t=14; Ugd. st., Sp. s. st.; n=41.

$\Delta\nu=142$ (6b) ($\pm e$); 216 (3) (e, c); 324 (2) ($\pm e$); 396(5) ($\pm e, c$); 426 (0)(e); 498 ($\frac{1}{2}$) (e); 530 (3) (e, c); 614 (3) (e, c); 713 (10) (f, $\pm e, c$); 741 (6) (e); 801 (5) (e, c); 894 (8) (e); 983 (15) (f, $\pm e$); 1032 (9) (e); 1072 (7) (e); 1152 (9) (e); 1192 (8) (e); 1260 (7) (e); 1348 (0) (5b) (e); 1392 (6) (e); 1449 (8) (e); 1479 (3) (e); 1599 (12) (f, e); 2872 (3) (e); 2929 (4) (e); 2996 (3) (e); 3066 (4) (e).

8. *N-Isopropyl-anilin* $C_6H_5 \cdot NHCH(CH_3)_2$ (FRAENKEL-LANDAU). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Sdp.₁₁ 37'0–38'0°; Sdp.₇₆₀ 209'5–212'5° (Lit. 212–213°). Bisherige Beobachtung: keine. Pl.-Nr. 2084, m. F., Sp. 0'06, t=12; Ugd. s. bis m., Sp. m.; n=38.

$\Delta\nu=159$ (3) (e); 220 (2b) (e, c); 310 (3) ($\pm e, c$); 361 (0) (e); 410 (0) (e); 430 (2) (e, c); 469 (0) (e); 526 (0) (e, c); 614 (2) (e, c); 686 (2) (e); 742 (2) (e, c); 814 (3) (e, c); 851 (2) (e); 937 (3) (e); 970 (4) (e); 991 (6) (e); 1027 (4) (e); 1149 (4) (e); 1177 (2) (e); 1253 (1) (e); 1316 (3) (e); 1376 (1) (e); 1453 (2) (e); 1496 ($\frac{1}{2}$) (e); 1594 (7b) (f, e); 2877 ($\frac{1}{2}$) (e?); 2931 ($\frac{1}{2}$) (e); 2970 (1) (e).

9. *Phenetol* (Phenyl-äthyl-äther) $C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$ (FRAENKEL-LANDAU). Zweimalige Destillation bei herrschendem Druck. Sdp.₇₆₀ 169'9–170'3° (Lit. 172°). Bisherige Beobachtung: keine. Bei Belichtung o. F. stellt sich Rotverfärbung und Trübung ein. Pl.-Nr. 2032, m. F., Sp. 0'06, t=12, Ugd. s. bis m., Sp. st.; n=33.

$\Delta\nu=236$ (3b) (f, e, c); 347 (3) ($\pm e, c$); 424 (4) (e, c); 510 (1) (e, c); 592 ($\frac{1}{2}$) (e); 613 (3) (e, c); 755 (2) (f, e, c); 796 (3) (e, c); 918 (2) (e); 995 (7) (e); 1023 (4) (e); 1111 (2) (e); 1154 (2) (e); 1166 (3) (e); 1235 (3b) (e); 1290 (1) (e); 1447 (2) (f, e); 1597 (4b) (e); 2874 (2) (e?); 2937 ($\frac{1}{2}$) (e); 2981 (0) (e); 3068 (1) (e?).

10. *Benzyl-methyl-äther* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ (FRAENKEL-LANDAU). Zweimalige Destillation bei herrschendem Druck. Sdp.₇₆₀ 170'2–172'2° (Lit. 168°). Bisherige Beobachtung: keine. Pl.-Nr. 1963, m. F., Sp. 0'06, t=12; Ugd. m., Sp. st.; Pl.-Nr. 1964, o. F., Sp. 0'04, t=18; Ugd. st., Sp. st.; n=58.

$\Delta\nu=166$ (2) (e); 220 (2) (e); 272 ($\frac{1}{2}$) (e); 342 (3b) (k, i, e, c); 476 (2) (k, e, c); 599 ($\frac{1}{2}$) (e); 615 (5) (k, e, c); 742 (2) (k, e, c); 819 (6b) (k, e, c); 900 (3) (k, e);

956 (2) (*k, e*); 1002 (10) (*k, i, e*); 1026 (4) (*k, e*); 1098 (2) (*k, e*); 1154 (3) (*k, e*); 1172 (3) (*e*); 1209 (4) (*k, i, e*); 1376 (3) (*e*); 1448 (4*b*) (*k, e*); 1582 (3) (*e*); 1605 (6) (*k, e*); 2828 (4) (*q, k, e*); 2922 (3) (*q, p, k, e*); 2980 (2) (*q, k, e*); 3057 (10*b*) (*p, o, k, e*).

11. *N-Propyl-benzol* $C_6H_5 \cdot C_3H_7$ (FRAENKEL-LANDAU). Zweimalige Destillation; Sdp_{760} $158.3-160.3^\circ$ (Lit. 158.5°). Bisherige Beobachtung: keine. Pl.-Nr. 2048, m. F., Sp. 0.06, $t=12$; Ugd. s., Sp. st.; Pl.-Nr. 2049, o. F., Sp. 0.04, $t=21$; Ugd. st., Sp. s. st.; $n=60$.

$\Delta\nu=263$ (1) (*e*); 312 (3) ($\pm e$); 485 (2) (*e, c*); 577 (1) (*k, e*); 616 (4) (*k, f, e, c*); 739 (4) (*k, e, c*); 798 (1) (*e*); 811 (3*b*) (*k, e, c*); 884 (1) (*k, e*); 999 (10) (*k, f, e*); 1028 (5) (*k, e*); 1093 (2) (*k, e*); 1151 (2) (*k, e*); 1198 (5) (*k, e*); 1245 (0) (*e*); 1280 (0) (*k, e*); 1335 (1) (*k, e*); 1440 (4*b*) (*k, f, e*); 1581 (1) (*e*); 1602 (5) (*k, e*); 2862 (5*b*) (*q, k, e*); 2923 (6*b*) (*q, k, i, e*); 2963 (3) (*q, p, k, e*); 3033 (8*b*) (*q, k, e*); 3055 (10*b*) (*p, o, k, i*).

12. *Cumol (Isopropyl-benzol)* $C_6H_5 \cdot CH(CH_3)_2$ (FRAENKEL-LANDAU). Zweimalige Destillation. $Sdp_{760}=152.6-153.8^\circ$ (Lit. 153°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 2037, m. F., Sp. 0.06, $t=12$; Ugd. m., Sp. st.; Pl.-Nr. 2038, o. F., Sp. 0.04, Ugd. s. s. st., Sp. s. st.; $n=72$.

$\Delta\nu=140$ (10*b*) ($\pm k, +f, \pm e, c$); 312 (4) ($\pm e$); 456 (3) (*k, f, \pm e, c*); 618 (4) (*k, f, e, c*); 736 (8) (*k, f, e, c*); 838 (0) (*k, e, c*); 892 (3) (*k, e*); 1002 (12) (*k, i, f, \pm e*); 1028 (6) (*k, e*); 1080 (1) (*k, e*); 1103 (2) (*k, e*); 1155 (3) (*k, e*); 1178 (3) (*e*); 1211 (5) (*k, e*); 1305 (3*b*) (*k, e*); 1442 (3) (*f, e*); 1462 (3*b*) (*k, e*); 1576 (1) (*e*); 1600 (7) (*k, f, e*); 2868 (6*b*) (*k, e*); 2903 (4) (*q, e*); 2927 (3) (*q, p, e*); 2963 (10*b*) (*q, p, k, i, e*); 3038 (4) (*q*); 3067 (10*b*) (*q, p, o, k, i, e*).

Die zwei folgenden Substanzen wurden, da sie sich bei länger dauerndem Schmelzen verfärben, in Pulverform mit der „Aufstrahlungsmethode“ (Anordnung von H. CONRAD-BILLROTH) untersucht. Wegen der dabei verwendeten geringen Dispersion ist das Auflösungsvermögen und die Genauigkeit in der Frequenzangabe vermindert. Erregend wirkt nur das blaue Triplett.

13. *Diphenyldisulfid* $C_6H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_5$ (FRAENKEL-LANDAU). Das rein weiße Pulver wurde ohne weitere Vorbehandlung exponiert. Bisherige Beobachtungen: keine.

$\Delta\nu=140$ (7), 233 (3), 609 (1), 690 (1), 1001 (8), 1022 (3), 1072 (6), 1163 (2), 1290 (1), 1340 (0), 1600 (7), 3070 (1).

14. *1, 3, 5-Tribrombenzol* $C_6H_3 \cdot Br_3$ (FRAENKEL-LANDAU). Aus Alkohol umkristallisiert und im Hochvakuum sublimiert. $Sdp_{0.02}$ $120-130^\circ$ (Luftbadtemperatur). Schmp. 124° (Lit. 120°). Die Substanz ist schwach gelblich, das erzielte Spektrum daher bezüglich der tieferen (und der CH-)Frequenzen unvollständig. Bisherige Beobachtung: keine.

$\Delta\nu=520$ (00), 980 (10), 1040 (4), 1065 (1), 1110 (2), 1320 (00), 1560 (5).

B. Abgeleitete Spektren.

Wir haben die besten Beobachtungen an Anilin, Phenol, Toluol, Fluor-, Chlor-, Brom-, Jod-Benzol, soweit dabei die Ausgangswerte für das Streuspektrum angegeben und uns zugänglich waren, zusammengezogen und die Zuordnung mit Rücksicht auf den Unterschied zwischen Aufnahmen mit und ohne

Filterung des Erregerlichtes nochmals durchgeführt. Den besten Aufschluß über die Genauigkeit und Sicherheit des so abgeleiteten Ramanspektrums würde natürlich die ausführliche Wiedergabe sämtlicher verwendeter Streuspektren geben, doch würde dies zu viel Raum beanspruchen. Wir bringen das Resultat daher in der üblichen Art, nur mit dem Unterschiede, daß durch Zahlenindizes neben der erregenden Linie angegeben wird, von wievielen der herangezogenen Beobachter die betreffende Streulinie aufgefunden wurde. 1040 (1) (k_1) bedeutet also, daß die Streulinie k -1040 nur von einem einzigen Beobachter (mit der relativen Intensität 1) vermerkt, daß die analoge Linie e -1040 jedoch nicht gefunden wurde. Die Evidenz einer solchen Linie ist natürlich recht gering.

Anilin $C_6H_5 \cdot NH_2$. Herangezogen wurden die Beobachtungen von DADIEU-KOHLRAUSCH, BONINO-BRÜLL, PAL-SEN-GUPTA (Literatur: S. R. E. p. 330). Die Aufnahmen o. F. sind wegen der Lichtempfindlichkeit der Substanz im violetten Teil durchwegs unvollständig. Gesamtzahl der verwendeten Streulinien daher nur $n=36$. Ergebnis:

$\Delta\nu = 234$ (3) (e_3, c_2); 386 (3) (e_3, c_2); 534 (3) (k_1, e_4, c_2); 615 (3) (e_4, c_1); 755 (2) (e_4, c_2); 817 (8b) (k_3, e_4, c_2); 994 (10) (k_3, f_1, e_4); 1030 (5) (k_2, e_4); 1155 (5) (k_2, e_4); 1275 (3) (k_1, e_4); 1500 ($1/2$) ($e_1, ?$); 1601 (10b) (k_2, f_1, e_4, c_1); 3053 (5) (q_2, k_4, i_1, e_4, c_1); 3360 (3b) (q_2, k_4, i_1, e_3).

Nicht verwendet wurden die von BONINO-BRÜLL gefundenen Streulinien 21592, 21225 sowie die von DADIEU-KOHLRAUSCH angegebenen 19515 (Hg-Linie) und 19329.

Das oben abgeleitete Ergebnis steht in einigem Widerspruch mit dem kürzlich mitgeteilten Befund von DESREUX¹⁰; er findet: 235 (5), 387 (4), 529 (8), 617 (8), 812 (15), 828 (12), 940 (3), 871 (2), 996 (25), 1028 (20), 1053 (8), 1174 (6), 1270 bis 1286 (6), 1465 (2), 1500 (3), 1601 (5), 1622 (5). Die starken Linien 1053 (8), 1174 (6) sowie die mittleren Linien 871 (2), 1465 hat keinen der übrigen Beobachter gefunden. Die Linie 940 könnte vielleicht als f -997 erklärt werden.

Phenol $C_6H_5 \cdot OH$. Kombiniert wurden die Streuspektren von KOHLRAUSCH-PONGRATZ⁹ und ANANTHAKRISHNAN¹¹. $n=85$.

$\Delta\nu = 242$ (6b) ($k_2, i_1, +f_1, +e_1, e_2, c_1$); 505 ($1/2$) (k_2, e_2); 532 (5) ($k_2, i_1, +e_1, f_1, e_2, c_1$); 590 (00) (k_1, e_1); 617 (5) ($k_2, f_1, e_2, c_1, +a_1$); 751 (3) (k_2, i_1, e_2, c_1); 786 (0) (k_1, e_1); 812 (8b) ($k_2, g_2, \pm e_2, c_1$); 826 (3) (k_2, i_1, e_2); 990 (00) (k_1, e_1); 1000 (12) (k_2, i_1, g_2, f_2, e_2); 1014 (0) (k_2, e_1); 1025 (8) (k_2, i_2, f_1, e_2); 1070 (0) (k_2, e_1); 1154 (5b) (k_2, i_3, f_2, e_2); 1170 (4) (k_1, i_2, f_1, e_1); 1253 (4b) (k_2, f_1, e_2); 1429 (0b) (k_1, e_2); 1498 (0) (k_1, e_2); 1595 (5) (k_1, e_2); 1602 (5) (k_2, f_2, e_1, m_1); 2991 ($1/2$) (k_1); 3051 (5) (k_1); 3062 (10b) ($q_1, p_2, o_2, k_2, i_2, e_2$); 3085 ($1/2$) (k_1); 3200 (0b) (k_1); 3526 (0b) (k_2, e_2).

Nicht verwendet wurden die Streulinien 23592 (0) (k_2); 22273 (00) (k_1). Bei A. sind einige störende Druck- oder Rechenfehler zu vermerken; z. B. stimmt die Angabe 21714 = k — 3017 nicht; entweder ist die Frequenz falsch oder es heißt 21714 = k — 2991, wie oben angenommen wurde. Wieder stellen wir Un-

¹⁰ Vgl. G. DUPONT u. R. DULOU, Bull. soc. chim. France 3 (1936) 1639.

¹¹ R. ANANTHAKRISHNAN, Proc. Indian Acad. 3 (1936) 52.

stimmigkeiten mit den Angaben von DESREUX¹⁰ fest, der $\Delta\nu=751$ nicht, dafür aber 942 (4), 969 (2) findet. (Zuordnungsfehler? $f-1000=e-943$; $f-1025=e-968$.)

Toluol $C_6H_5 \cdot CH_3$. Es wurden die von GANESAN-VENKATESWARAN, NISI (S. R. E. p. 329) KOHLRAUSCH-PONGRATZ⁹, MESNAGE¹², ANANTHAKRISHNAN¹¹ mitgeteilten Streuspektren zusammengezogen; die diesbezügliche Originalmitteilung von HOWLETT war uns leider nicht zugänglich. $n=110$.

$\Delta\nu=217(5b)(\pm e_5, c_2)$; $342(1)(e_5, c_1)$; $522(5)(q_1, p_1, k_5, i_1, +e_5, f_5, e_5, c_2)$; $623(4)(q_1, p_1, k_5, e_5, c_2)$; $730(0)(k_2, e_5)$; $784(8)(q_1, p_1, k_5, i_5, g_1, e_5, c_2)$; $811(1/2)(k_2, e_3)$; $842(1)(k_2, e_4)$; $895(1/2)(k_2, e_4)$; $980(1/2)(k_1, e_2)$; $991(1/2)(k_2, e_2)$; $1004(10)(k_5, i_4, +e_2, g_1, f_5, e_5)$; $1029(6)(q_1, o_1, k_5, i_1, +e_1, g_1, f_4, e_5)$; $1154(2)(q_1, k_2, i_1, f_1, e_5)$; $1182(i \text{ dopp. ?})(k_2, e_4)$; $1210(5)(k_5, i_2, e_5)$; $1379(3)(q_1, p_1, k_5, f_1, e_5)$; $1436(1b)(k_2, e_5)$; $1452(5)(k_2, e_3)$; $1500(0)(k_2, e_1)$; $1586(1)(k_3, f_1, e_4)$; $1605(6)(q_1, p_1, k_5, f_1, e_5)$; $2731(1/2)(k_2)$; $2869(3b)(k_4, e_5)$; $2919(8b)(q_4, p_4, k_5, i_4, e_5)$; $2980(4)(q_2, p_4, k_5, i_2, e_2)$; $3003(1/2)(q_1, k_3, e_1)$; $3035(4b)(q_1, o_2, k_3, i_1, e_1)$; $3056(10b)(p_4, o_4, k_5, i_4, e_5)$; $3070(p_1, o_1, k_1, e_1)$.

Nicht verwendet wurden die Streulinien 23423, 23390, 19980 von ANANTHAKRISHNAN, in dessen Spektrum wieder einige Unklarheiten bemerkt wurden; ferner die von MESNAGE angegebene Streulinie 22103.

Fluorbenzol $C_6H_5 \cdot F$. Es wurden verwendet: Die Beobachtungen KOHLRAUSCH-PONGRATZ⁹, MURRAY-ANDREWS¹³, CRAWFORD-NIELSEN¹⁴ sowie, da noch gewisse Unstimmigkeiten bestanden, zwei neudurchgeführte Aufnahmen auf Pl.-Nr. 1839 und 1840. Auch PAI hat an Fluorbenzol gemessen, jedoch die Ausgangszahlen nicht mitgeteilt. $n=98$.

$\Delta\nu=241(9)(\pm q_1, \pm p_1, \pm o_1, +k_1, -k_3, f_1, e_3, c_2)$; $497(0)(e_2)$; $518(4)(q_1, p_1, k_3, i_2, +e_1, f_1, e_3, c_1)$; $612(3)(q_1, p_1, f_1, e_3, c_1)$; $756(1)(k_2, e_3)$; $806(8)(r_1, q_1, p_1, o_1, k_3, g_2, e_3, c_2)$; $830(1)(q_1, k_3, e_1)$; $997(3)(q_1, p_1, k_3, e_3)$; $1009(12)(r_1, \pm q_1, p_1, o_1, k_3, i_2, g_2, f_2, e_3, c_1)$; $1022(1)(k_2)$; $1068(0)(k_2, e_2)$; $1157(5)(q_1, p_1, k_3, i_2, f_2, e_3, c_1)$; $1220(4)(q_1, p_1, o_1, k_3, i_2, e_3)$; $1292(00)(k_1, e_2)$; $1497(1)(k_2, e_1)$; $1599(4b)(q_1, p_1, o_1, k_2, f_1, e_3)$; $1625(0)(e_1)$; $2917(1)(k_1)$; $2986(1b)(k_1)$; $3027(1)(k_2)$; $3076(12b)(q_2, p_3, o_2, k_3, i_3, e_3)$; $3185(1)(k_3)$.

Nicht verwendet wurden die Streulinien 23676 (1), 21377 (0) (CRAWFORD-NIELSEN und 23822 (0), 22090 (1) (MURRAY-ANDREWS).

Chlorbenzol $C_6H_5 \cdot Cl$. Von den vielen vorhandenen Messungen wurden diejenigen von BHAGAVANTAM-VENKATESWARAN¹⁵, DADIEU-KOHLRAUSCH-PONGRATZ¹⁶, MURRAY-ANDREWS¹⁷, ANANTHAKRISHNAN¹¹ zur Ableitung eines „wahrscheinlichsten“ Ramanspektrums aus den gemittelten Ausgangswerten herangezogen. $n=92$.

¹² P. L. MESNAGE, J. de Physique et le Ra. 2 (1931) 403.

¹³ I. M. MURRAY u. D. H. ANDREWS, J. chem. Physics 2 (1934) 119 u. 890.

¹⁴ F. W. CRAWFORD u. J. R. NIELSEN, J. chem. Physics 2 (1934) 567.

¹⁵ S. BHAGAVANTAM u. S. VENKATESWARAN, Proc. Roy. Soc. London A 127 (1930) 360.

¹⁶ A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH u. A. PONGRATZ, Mh. Chem. 61 (1932) 409 bzw. S.-B. Akad. Wiss. (IIa) 141 (1932) 477.

¹⁷ J. M. MURRAY u. D. H. ANDREWS, J. chem. Physics 1 (1933) 406.

$\Delta\nu=192$ (5) ($+k_1, +e_4, -e_4, +c_2, -c_4$); 273 (0) (k_1, e_1); 297 (4) ($k_2, \pm e_4, c_2$); 417 (7) ($k_4, f_2, \pm e_4, c_3$); 465 (1) (e_1); 615 (4) (k_4, i_1, f_1, e_4, c_3); 701 (5) ($k_4, i_4, +e_1, f_3, e_4$); 740 (1) (k_3, e_4); 785 (00) (k_1, e_2); 832 (1) (k_2, e_4); 931 (0) (k_2); 990 (0) (k_1, e_1); 1002 (10) ($k_4, i_4, +e_2, g_4, f_4, e_4, c_1$); 1013 (00) (k_1, e_1); 1023 (6) ($k_4, i_4, +e_1, g_1, f_4, e_4$); 1083 (5) (k_4, i_4, e_4); 1122 (1) (k_4, e_4); 1157 (3) (k_4, e_4); 1176 (1) (k_2, e_4); 1322 (0) (k_2, e_2); 1368 (0) (k_2, e_1); 1395 (0) (e_2); 1442 (0) (k_4, e_1); 1475 (0) ($k?, e_1$); 1583 (6b) (k_4, f_4, e_4); 2329 (0) (e_1); 3003 (0) (q_1, k_2); 3027 (0) (q_1, o_1, k_2); 3068 (10b) (q_4, k_4, i_4, f_2, e_4); 3141 (0) (k_4, e_2); 3163 (1) (q_3, p_2, o_2, k_4, e_1).

Nicht verwendet wurde 22607 (0) (MURRAY-ANDREWS).

Brombenzol $C_6H_5 \cdot Br$. Die Beobachtungen von BHAGAVANTAM-VENKATESWARAN, MURRAY-ANDREWS und von KOHLRAUSCH-PONGRATZ wurden zur Mittelbildung für das Streuspektrum verwendet. $n=70$.

$\Delta\nu=181$ (8) ($\pm e_3, c_2$); 255 (3) ($k_1, e_3, +c_1, -c_3$); 315 (10) ($k_3, i_3, +e_2, +f_2, g_1, e_3, c_3$); 353 (1b) (e_1); 611 (3) (k_3, e_2, c_3); 673 (6) ($k_3, i_2, e_2, \pm c_1$); 734 (1) (e_2, c_1); 795 (0) (e_1, c_1); 827 (0) (k_2, e_2); 1001 (12) (k_3, i_2, g_2, f_2, e_3); 1020 (5) ($k_3, i_2, g_1, f_2, e_3, c_1$); 1072 (4) (k_2, i_2, e_3, c_1); 1159 (3) (k_2, f_1, e_2); 1176 (3) (k_1, e_3); 1322 (0) (e_1); 1447 (1) (k_3, e_1); 1477 (1) (k_1); 1580 (5b) (k_2, g_1, f_2, e_3); 1614 (0) (e_1); 1667 (0) (e_1); 2293 (0) (e_1); 2333 (0) (e_1); 3004 (0) (k_1); 3063 (10b) (p_3, o_3, k_3, i_2, e_3); 3152 (3) (k_3, i_1).

Nicht verwendet wurden die Streulinien 21664 (0), 21637 (0), 21616 (0), 21502 (0) (MURRAY-ANDREWS), 23787 (KOHLRAUSCH-PONGRATZ).

Jodbenzol C_6H_5J . Es liegen unseres Wissens nur Beobachtungen vor von DADIEU-KOHLRAUSCH (S. R. E. p. 330 m. F. und o. F.) und MURRAY-ANDREWS. Alle Messungen wurden kombiniert. $n=69$.

$\Delta\nu=166$ (5) ($\pm e_2, c_2$); 223 (2b) (e_2, c_1); 266 (10) ($k_2, i_2, +f_2, \pm e_2, c_2$); 315 (0) (e_1); 613 (3) (k_2, i_2, f_1, e_2, c_2); 654 (5) ($k_1, i_1, \pm e_2, c_2$); 733 (1) (k_1, e_1); 838 (1) (e_1); 998 (10) (k_2, g_2, f_2, e_2, c_1); 1016 (6) ($k_1, i_1, g_1, f_1, e_2, c_1$); 1061 (2) (k_1, i_1, e_2); 1158 (2) (k_1, i_1, f_2, e_2, c_1); 1184 (2) (k_2, i_1, e_2); 1257 (0) (e_1); 1319 (1) (e_1); 1438 (1) (e_1); 1470 (1) (k_1, e_2); 1572 (5) (k_2, f_2, e_2, c_1); 1615 (0) (e_1); 1660 (0) (e_1); 2326 (0) (e_1); 2999 (0b) (k_1, e_2); 3058 (10b) (k_2, i_1, e_2, c_1); 3131 (1) (k_1, c_1); 3141 (1) (k_1).

Der Einfluß von Neutralsalzen auf Veresterungsgeschwindigkeiten und Viskositäten in äthylalkoholischer Salzsäure

Von

A. KAILAN und W. MELZER

Laboratorium für chemische Technologie des I. chemischen Laboratoriums der Universität Wien

Mit einer Figur im Text

(Eingelangt am 28. 10. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 5. 11. 1936)

Im Anschluß an die Untersuchungen von A. KAILAN und V. KIRCHNER¹ in etwa 1/6 normalem äthylalkoholischen Chlorwasserstoff werden nachstehend Messungen der Veresterungsgeschwindigkeiten und der Viskositäten von Lösungen von Benzoesäure in ursprünglich fast wasserfreiem bzw. 2/3 und 4/3 Mole Wasser je Liter enthaltendem, an Chlorwasserstoff 1/3 bzw. 2/3 normalem Äthylalkohol mitgeteilt, dem wechselnde Mengen von Mercurichlorid, Lithiumchlorid oder Calciumchlorid zugesetzt waren.

Außerdem werden noch Leitfähigkeitsmessungen von äthylalkoholischer Salzsäure gebracht, die verschiedene Mengen der drei oben genannten Salze und nur einige Hundertstel, bzw. etwa 4/3 Mole Wasser im Liter enthalten hatte.

A. Versuchsanordnung.²

Bei den bei 25° C angestellten relativen Viskositätsmessungen wurde mit dem in der Literatur für Wasser von 25° C angegebenen Reibungskoeffizienten 0'008941 für absoluten Äthylalkohol mit dem nachstehend abgebildeten Viskosimeter, der auch von anderen Autoren³ gefundene Wert $\eta_{25^\circ} = 0'01084$ erhalten. Die Kugel zwischen den zwei Marken faßte etwa 5 cm³, die Kapillare war etwa 1 m lang und etwa 0'8 mm weit.

¹ Mh. Chem. 64 (1934) 191 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 143 (1934) 105. Vgl. auch A. KAILAN und A. IRRESBERGER, Mh. Chem. 56 (1930) 428 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 139 (1930) 664.

² Der experimentelle Teil wurde ausschließlich von W. MELZER ausgeführt.

³ DUNSTAN, THOLE und BUHSEN, J. chem. Soc. London 105 (1914) 782; H. GOLDSCHMIDT und H. AARFLOT, Z. physik. Chem. 122 (1926) 371.

Bei den Versuchen Nr. 2—10, 16—27, 41—44, 46—53, 58—72 wurde ein anderes Viskosimeter benützt, das mit obigem Wasserwert für absoluten Äthylalkohol nur $\eta' = 0.00966$ ergab. Um auch diese Bestimmungen verwerten zu können, wurden einige Messungen mit beiden Apparaten durchgeführt und daraus die Umrechnungsformel $\eta = 1.30\eta' - 0.00172$ abgeleitet. Die zu



Fig. 1.

messende Lösung wurde mittels einer 10 cm³ Pipette in das in einem Glas-thermostaten befindliche Viskosimeter gefüllt, nach etwa 10 Minuten hinaufgesaugt, dann ablaufen gelassen und die Ablaufzeit zwischen den zwei Marken mit einer Stoppuhr gemessen. Für die Rechnungen wurde immer das Mittel aus mehreren Messungen verwendet.

Die für die Veresterungsversuche verwendeten Chloride wurden in einer schon von A. KAILAN und A. IRRESBERGER⁴ beschriebenen Versuchsanordnung im Chlorwasserstoffstrom getrocknet. Dabei war das mit Salzsäure befeuchtete Salz in einem 2 cm weiten, 60 cm langen Glasrohr, das an einem Ende verjüngt, abgebogen und mit einem Glashahn verschließbar, am anderen Ende mit einem Schliffstöpsel versehen war, ausgebreitet. Der Chlorwasserstoff wurde durch zwei mit Schwefelsäure beschickte Waschflaschen und dann durch zwei mit Chlorcalcium gefüllte Röhren geleitet.

Das bei den Versuchen Nr. 2—5, 7—10, 12—15, 41—44, 46—49, 51—53 verwendete Quecksilberchlorid (KAHLBAUM „pro analysi“) wurde in dem eben beschriebenen Rohr, vor dessen Glashahnseite auch ein Chlorcalciumrohr angeschlossen war, in einem kleinen Verbrennungsofen 2—3 Stunden auf 120—130° erwärmt, wobei nach Angaben der Literatur ohne Zersetzung⁵ das Wasser vollkommen abgegeben wird.

Nach dem Erkalten in einem Strom von, wie oben beschrieben, getrocknetem Chlorwasserstoff und Verdrängung des letzteren durch trockene Luft, wurde Alkohol zugegeben und die Lösung unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit durch ein Glasfilter gegossen. Die Chlorionen wurden gravimetrisch bestimmt.

Das vom deutschen Apothekerverein bezogene Lithiumchlorid wurde in Wasser gelöst, mit Ammoncarbonat und Ammoniak gefällt, in Salzsäure aufgenommen, eingedampft und abgeraucht, dann wurde der Vorgang mit Ammon-

⁴ Mh. Chem. 56 (1930) 428 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 139 (1930) 664.

⁵ GMELIN-FRIEDHEIM, Anorg. Chem. 5, 2 634 ff., 7. Aufl.

carbonat „pro analysi“ und frisch destillierter Salzsäure wiederholt. Das so gereinigte Salz⁶ wurde nun in derselben Weise wie das Mercurichlorid im Rohr unter Durchleiten von trockenem Chlorwasserstoff bei etwa 150° 4 Stunden lang getrocknet⁷, wobei sich in den ersten 2 Stunden starke Kondenswasserbildung zeigte, dann wurde ebenso wie beim Mercurichlorid der Chlorwasserstoff durch trockene Luft verdrängt und das Salz mit Alkohol aufgenommen. Von der so erhaltenen filtrierten Lösung wurden die gewünschten Mengen in die Versuchskolben einpipettiert und ein Teil mit Silbernitratlösung titriert.

Das verwendete Calciumchlorid (KAHLBAUM, „pro analysi“) war vorher im Rohr bei ungefähr 200° etwa 8–10 Stunden⁸ lang getrocknet worden. Nach dem Erkalten in einem Strom von trockenem Chlorwasserstoff und Verdrängung des letzteren durch trockene Luft wurde der Gehalt der schließlich erhaltenen neutralen Lösung fällungsanalytisch bestimmt.

Der zu den Versuchen verwendete Alkohol wurde zur Entfernung des Aldehyds zunächst über Kalilauge destilliert, dann mit frisch gefälltem Silberoxyd längere Zeit geschüttelt, einige Tage stehen gelassen, abfiltriert, über 400 g Kalk je Liter⁹ 8 Stunden gekocht, abdestilliert, mit 5–10 g Calciumspänen je Liter gelinde erwärmt, über Nacht stehen gelassen und dann abdestilliert. Als spezifisches Gewicht des lufthaltigen Alkohols wurde in einem SPRENGEL-OSTWALDSchen Pyknometer, reduziert auf den luftleeren Raum bei 25° 0·78506 gefunden, übereinstimmend mit dem im Circular of the Bureau of Standards Nro. 19 (Washington 1913) gefundenen Werte.

Außerdem wurden Versuche über die Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoesäure bei 25° in aus diesem Alkohol bereiteter, etwa 1/6 normaler alkoholischer Salzsäure (c) ausgeführt und daraus der Wassergehalt (w_g in Molen je Liter) nach der Formel von H. GOLDSCHMIDT¹⁰

$$w_g = \frac{0\cdot15 (k_{0/c} - k/c)}{k/c} \quad \text{mit } k_{0/c} = 0\cdot0722^{11}$$

berechnet, worin k die im Mittel gefundene, k_0 die auf $w=0$ extrapolierte Geschwindigkeitskonstante für Stunden, BRIGGSche Logarithmen und monomolekulare Reaktionen bedeutet.

Die Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoesäure in äthylalkoholischer Salzsäure mit und ohne Salzzusatz wurde im wesentlichen ebenso wie in der diesbezüglichen Arbeit von A. KAILAN¹² gemessen.

Die Benzoesäure wurde immer für mehrere Versuche in einem geeichten Meßkolben eingewogen, dann Alkohol bis knapp unter die Marke eingegossen und der Kolben 5 Minuten im Thermostaten bei 25° belassen. Darauf wurde durch-

⁶ VANINO, Hdbch. d. präp. Chem. I. Teil (1913) 251.

⁷ GMELIN-FRIEDHEIM, Anorg. Chem., Bd. II, 1, 254 ff., 7. Aufl.

⁸ GMELIN-FRIEDHEIM, Anorg. Chem. Bd. II, 2, 254 ff. 7. Aufl.

⁹ A. KAILAN, Mh. Chem. 28 (1907) 925 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 116 (1907) 829.

¹⁰ Z. Elektrochem. 15 (1909) 9.

¹¹ Vgl. A. KAILAN und W. ANTROPP, Mh. Chem. (1929) 297 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 138 (1929) 433.

¹² Mh. Chem. 27 (1906) 543 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 115 (1906) 341.

geschüttelt, ganz aufgefüllt, nochmals durchgeschüttelt und nach einigen weiteren Minuten die Lösung mit einer geeichten Pipette in die gedämpften Versuchskolben verteilt. Alle Versuche, bei denen auch die Viskosität gemessen werden sollte, wurden in 200 cm^3 Kolben ausgeführt, da im zuerst benützten Viskosimeter für die beiden zu Versuchsbeginn und im günstigsten Meßbereich auszuführenden Messungen je 50 cm^3 benötigt wurden.

Die Salzlösungen wurden gleichfalls nach Vorwärmung auf 25° mit geeichten Pipetten in die Versuchskolben gefüllt. Bei den Versuchen mit wasserreicherem Alkohol wurde das nötige Wasser in einem Meßkolben eingewogen, mit Alkohol aufgefüllt, durchgemischt und die Lösung aus geeichten Pipetten in die Versuchskolben einfließen gelassen. Ebenso wurde mit der durch Einleitung von trockenem Chlorwasserstoff in eisgekühlten Alkohol bereiteten, auf die gewünschte Konzentration verdünnten äthylalkoholischen Salzsäure verfahren. Nach Zusatz der letzteren zu den Benzoesäure und gegebenenfalls auch Salz enthaltenden Lösungen wurden die Kolben bis knapp unter die Marke mit Alkohol aufgefüllt, fünf Minuten im Thermostaten belassen, ganz aufgefüllt und durchgeschüttelt. Nachdem die Versuchsflüssigkeit wieder 25° erreicht hatte, wurde eine Probe entnommen und zur Kontrolle titriert.

Die Titrationen wurden mit Barytlauge und Phenolphthalein als Indikator ausgeführt, und zwar bei den Versuchen mit Lithiumchlorid und Calciumchlorid nach Zusatz von kaltem Wasser, bei denen mit Mercurichlorid von soviel wässriger Jodkaliumlösung wie zur Überführung des Sublimats in K_2HgI_4 notwendig war. Das Wasser bzw. die Jodkaliumlösung wurden vor dem Hinzufügen der Probe mit Phenolphthalein und einem Tropfen Barytlauge schwach rosa gefärbt.

Bei den Versuchen Nr. 3–6, 9, 52, 53, 78 wurden je 4.983 cm^3 , bei den Versuchen Nr. 1, 2, 7, 8, 10–19, 21–49, 51, 54–69, 70–77 je 5.099 cm^3 titriert. Die Barytlauge war bei Nr. 2–10, 12–15, 41, 42, 46–49, 51–53, 70–73 0.1155 normal (n), bei Nr. 1, 11–14, 28–31, 45, 73–76 0.08738 n, bei Nr. 16–27, 43, 44, 58–69 0.07030 n, bei 32–39 0.08710 n, bei Nr. 54–57 0.06931 n.

In den nachstehend vollständig mitgeteilten Versuchsreihen bedeuten t die Zeit in Stunden vom Hinzufügen der alkoholischen Salzsäure bis zum Ausfließen der entnommenen Probe in Wasser bzw. Jodkaliumlösung, a , c , w_0 die Anfangskonzentrationen der Benzoesäure, der Salzsäure und des Wassers in Molen je Liter, A und $A-X$ bzw. C den Lungenverbrauch in Kubikzentimeter für die ursprünglich und die zur Zeit t in der entnommenen Probe vorhandene Benzoesäure, bzw. Salzsäure, η_0 bzw. η_m den Reibungskoeffizienten der Lösung zu Beginn des Versuches bzw. im günstigsten Meßbereich, wobei die durch Umrechnung gewonnenen mit Sternchen versehen sind, N die Äquivalente Chlorid, M die Mole Alkohol im Liter Versuchslösung, g deren spezifisches Gewicht bei 25° . Unter k sind die nach der Formel für monomolekulare Reaktionen und BRIGGSsche Logarithmen berechnete Konstanten angegeben, unter k_m deren Mittelwert; w_m ist der Mittelwert des im Mittel während der Reaktion vorhandenen Wassers, also

$w_m = w_0 + \frac{x_m}{2}$, wobei jeder dieser Mittelwerte unter Berücksichtigung des Ge-

wichtes $p = t^2(A-X)^2$ jeder Einzelbestimmung berechnet ist. Bei den Versuchen mit salzhaltigen Lösungen sind noch die K_m^- angegeben, die durch Reduktion auf die gleiche Molekelzahl Alkohol je Liter wie bei den entsprechenden Leerversuchen berechnet wurden.

In den auszugsweise mitgeteilten Versuchsreihen sind unter t bzw. $A-X$ die Zeit bzw. der Laugenverbrauch für die erste und letzte Bestimmung angegeben, unter k der höchste und der niedrigste Wert in der Reihenfolge, in der sie erhalten worden sind.

Die Zahl der Einzelbestimmungen der Versuchsreihen betrug 5–6. Mit fortschreitendem Umsatze nahmen die k -Werte wegen der verzögernden Wirkung des bei der Reaktion gebildeten Wassers fast stets ab. Wo kein bzw. ein steigender Gang vorhanden war, sind die k_m mit einem Sternchen bzw. einem s versehen.

Die äthylalkoholischen Salzsäuren mit Salzzusatz, die für die Leitfähigkeitsmessungen benützt wurden, waren genau so hergestellt wie die für die Veresterungsversuche verwendeten.

B. Versuchsreihen über Veresterungsgeschwindigkeiten und Viskositäten.

a) Versuche mit 1/3 normaler Salzsäure.

I. Vollständig mitgeteilte Versuchsreihen.

1. Versuche mit Quecksilberchlorid.

α) In sehr wasserarmem Alkohol.

Nr. 1 (Kontrollversuch)			Nr. 3			
$M=16'84$			$M=16'65$			
$A=5'83$	$a=0'1000$		$A=4'34$	$a=0'1006$		
$C=20'60$	$c=0'3530$		$C=14'24$	$c=0'3302$		
$w_0=0'005$	$w_m=0'037$		$w_0=0$	$w_m=0'031$		
$10^5 \cdot \eta_0=1263$	$10^5 \cdot \eta_m=1269$		$10^5 \cdot \eta_0=1326$	$10^5 \cdot \eta_m=1345$		
			$N=0'5207$	$g=0'86258$		
t	$A-X$	$10^4 k$	t	$A-X$	$10^4 k$	$10^4 k/c$
6'1	4'28	221	5'5	3'43	186	563
17'5	2'48	212	12'8	2'57	178	539
20'5	2'14	212	23'6	1'83	159	481
24'3	1'88	202	26'1	1'66	160	484
41'1	0'90	198	30'9	1'41	158	479
			59'2	0'68	136	412
$10^4 k_m=203$	$10^4 k_m/c=576$		$10^4 k_m=158$	$10^4 k_m/c=479$		
	$10^4 k_m/c_b=578$		$10^4 k_m=160$	$10^4 k_m/c=484$		

β) Versuche in wasserreicherem Alkohol.

Nr. 11 (Kontrollversuch)			Nr. 12		
$M=16'47$			$M=16'54$		
$A=5'85$	$a=0'1002$		$A=5'88$	$a=0'1008$	
$C=21'78$	$c=0'3733$		$C=19'35$	$c=0'3315$	
$w_0=1'330$	$w_m=1'352$		$w_0=1'360$	$w_m=1'388$	
$10^5 \cdot \eta_0=1564$	$10^5 \cdot \eta_m=1552$		$10^5 \cdot \eta_0=1526$	$10^5 \cdot \eta_m=1510$	
	$g=0'80832$		$N=0'1444$	$g=0'83136$	

t	$A-X$	10^5k	$10^5k/c$	t	$A-X$	10^5k	$10^5k/c$
72.5	4.10	213	570	49.5	4.75	187	565
114.7	3.32	214	574	97.5	3.95	177	535
138.2	2.97	213	570	139.2	3.40	171	516
162.5	2.72	205	548	187.1	2.87	166	502
				257.1	2.21	165	497
				331.5	1.65	166	502
$10^5k_m=211$		$10^5k_m/c=564$		$10^5k_m=172$		$10^5k_m/c=519$	
		$10^4k_m/c_b=547$		$10^5k_m=171$		$10^5k_m/c=517$	

2. Versuche mit Lithiumchlorid.

 α) In ursprünglich wasserfreiem Alkohol.

Nr. 18				Nr. 19			
$M=16.81$				$M=16.78$			
$A=7.28$		$a=0.1005$		$A=7.28$		$a=0.1005$	
$C=24.85$		$c=0.3427$		$C=24.85$		$c=0.3427$	
		$w_m=0.031$				$w_m=0.030$	
$10^5\eta_0=1669$		$10^5\eta_m=1671$		$10^5\eta_0=2008$		$10^5\eta_m=2012$	
$N=0.3124$		$g=0.81242$		$N=0.5210$		$g=0.82002$	
t	$A-X$	10^4k	$10^4k/c$	t	$A-X$	10^4k	$10^4k/c$
3.2	6.21	217	632	2.9	6.35	205	599
17.7	3.46	183	533	17.4	3.76	165	482
23.2	2.82	178	518	23.1	3.10	161	469
25.9	2.52	178	519	25.6	2.86	159	463
42.2	1.35	170	495	42.1	1.63	154	451
$10^4k_m=179$		$10^4k_m/c=521$		$10^4k_m=161$		$10^4k_m/c=469$	
$10^4k_m=180$		$10^4k_m/c=524$		$10^4k_m=162$		$10^4k_m/c=472$	

 β) In wassereicherem Alkohol.

Nr. 26				Nr. 27			
$M=16.43$				$M=16.38$			
$A=7.30$		$a=0.1006$		$A=7.30$		$a=0.1007$	
$C=25.27$		$c=0.3469$		$C=25.17$		$c=0.3469$	
$w_0=1.331$		$w_m=1.358$		$w_0=1.331$		$w_m=1.360$	
$10^5\eta_0=2026$		$10^5\eta_m=2009$		$10^5\eta_0=2459$		$10^5\eta_m=2448$	
$N=0.3764$		$g=0.82154$		$N=0.6275$		$g=0.83022$	
t	$A-X$	10^5k	$10^5k/c$	t	$A-X$	10^5k	$10^5k/c$
46.7	5.67	235	677	46.9	5.51	260	750
88.1	4.65	222	640	88.7	4.40	248	714
141.3	3.53	223	644	141.1	3.40	235	678

t	$A-X$	10^5k	$10^5k/c$	t	$A-X$	10^5k	$10^5k/c$
188.5	2.84	217	627	188.4	2.63	235	678
238.1	2.30	211	607	354.4	1.21	220	635
$10^5k_m=220$		$10^5k_m/c=633$		$10^5k_m=236$		$10^5k_m/c=680$	
$10^5k_m=221$		$10^5k_m/c=636$		$10^5k_m=237$		$10^5k_m/c=684$	

3. Versuche mit Calciumchlorid.

 α) In sehr wasserarmem Alkohol.

Nr. 28				Nr. 29			
$M=16.65$				$M=16.55$			
$A=5.87$	$a=0.1007$			$A=5.87$	$a=0.1007$		
$C=20.91$	$c=0.3596$			$C=20.91$	$c=0.3596$		
$w_0=0.006$	$w_m=0.037$			$w_0=0.006$	$w_m=0.036$		
$10^5\eta_0=1408$	$10^5\eta_m=1411$			$10^5\eta_0=1548$	$10^5\eta_m=1550$		
$N=0.2598$	$g=0.80790$			$N=0.5196$	$g=0.81672$		
t	$A-X$	10^4k	$10^4k/c$	t	$A-X$	10^4k	$10^4k/c$
2.0	5.37	195	542	2.7	5.19	199	554
16.2	3.02	178	496	17.2	3.04	166	463
18.8	2.75	175	488	19.6	2.74	169	470
23.0	2.32	175	488	23.8	2.26	174	485
26.4	2.09	170	473	27.1	2.07	167	465
44.5	0.96	177	480	45.3	0.99	171	475
$10^4k_m=175$		$10^4k_m/c=486$		$10^4k_m=170$		$10^4k_m/c=473$	
$10^4k_m=177$		$10^4k_m/c=491$		$10^4k_m=173$		$10^4k_m/c=481$	

 β) In wasserreicherem Alkohol.

Nr. 36				Nr. 37			
$M=16.43$				$M=16.40$			
$A=5.90$	$a=0.1008$			$A=5.90$	$a=0.1008$		
$C=22.12$	$c=0.3770$			$C=22.12$	$c=0.3770$		
$w_0=1.331$	$w_m=1.360$			$w_0=1.331$	$w_m=1.364$		
$10^5\eta_0=1744$	$10^5\eta_m=1732$			$10^5\eta_0=1979$	$10^5\eta_m=1947$		
$N=0.2057$	$g=0.81856$			$N=0.4114$	$g=0.82822$		
t	$A-X$	10^5k	$10^5k/c$	t	$A-X$	10^5k	$10^5k/c$
67.2	3.83	279	740	67.0	3.68	306	812
139.8	2.54	262	694	139.3	2.33	290	768
187.8	1.96	255	676	169.0	1.96	283	751
263.1	1.28	252	669	187.2	1.68	291	773
				262.9	1.02	290	769
$10^5k_m=260$		$10^5k_m/c=690$		$10^5k_m=290$		$10^5k_m/c=769$	
$10^5k_m=261$		$10^5k_m/c=692$		$10^5k_m=291$		$10^5k_m/c=773$	

II. Auszugsweise mit-

a) Versuche mit

Nr	Zusatz	$N \cdot 10^3$	$w_0 \cdot 10^3$	$w_m \cdot 10^3$	$c \cdot 10^4$	$a \cdot 10^4$	t	
2	Quecksilber- chlorid	184	0	31	3583	1006	15'5	39'0
4		781	0	30	3303	1006	3'4	51'3
5		1302	0	31	3302	1006	5'8	54'3
6		0	665	694	3257	997	30'0	150'8
7		246	682	713	3518	1008	16'4	192'8
8		367	682	713	3514	1007	17'2	194'7
9		682	665	694	3391	1006	25'7	125'7
10		918	682	713	3514	1007	16'8	185'7
13		288	1360	1388	3306	1005	49'4	331'3
14		434	1360	1388	3315	1008	50'2	333'0
15		723	1360	1388	3313	1007	50'1	331'6
16	Lithium- chlorid	104	0	32	3426	1004	4'4	28'9
17		208	0	31	3413	1005	4'3	28'1
21		246	682	709	3347	981	20'5	220'9
22		368	682	710	3347	981	18'4	218'8
23		614	682	710	3347	981	17'6	113'3
24		125	1331	1360	3466	1006	47'0	354'6
25		251	1331	1359	3469	1006	46'8	352'7
30		779	6	36	3526	1007	3'7	46'3
31		1299	6	37	3596	1007	5'7	48'4
32		163	680	709	3383	1007	22'2	113'7
33	Calcium- chlorid	326	680	710	3383	1007	23'0	114'4
34		489	680	710	3383	1007	23'7	115'1
35		815 _s	680	711	3383	1007	24'1	115'5
38		617	1331	1366	3770	1008	66'3	262'2
39		1029	1331	1364	3770	1008	66'2	185'4

b) Versuche mit

Nr.	Zusatz	$N \cdot 10^3$	$w_0 \cdot 10^3$	$w_m \cdot 10^3$	$c \cdot 10^4$	$a \cdot 10^4$	t	
40	Quecksilber- chlorid	—	5	41	6716	1001	1'8	24'2
41		183 _s	0	31	6848	1005	3'8	18'8
42		367	0	29	6848	1002	3'8	20'5
43		515	5	36	6631	1011	4'3	21'6
44		859	5	35	6631	1011	5'3	22'3
45		—	680	715	6688	1004	24'5	71'6
46		245	682	714	7006	1003	21'3	50'1
47		491	682	711	6873	1002	22'7	49'3
48		736	682	712	6871	1002	24'0	48'8
49		1225	682	709	6871	1002	26'3	49'0

geteilte Versuchsreihen.

1/3 n Salzsäure.

	A	A-X		$k \cdot 10^4$		$k_m \cdot 10^4$	$k_m^- \cdot 10^4$	$\eta_m \cdot 10^5$	M
9'0	4'44	2'32	0'87	192	171	186	185	1312	16'95
1'3	4'34	3'77	0'83	180	140	150	152	1359*	16'55
4'3	4'34	3'51	0'82	159	133	144	148	1441*	16'36
0'8	4'30	3'25	1'17	41'5	37'5	392	—	1403*	16'65
2'8	4'45	3'70	0'78	43'8	39'2	421	423	1448*	16'57
4'7	4'44	3'65	0'70	49'5	41'2	424	427	1463*	16'53
5'7	4'34	3'35	1'37	43'7	39'8	411	416	1456*	16'46
5'7	4'44	3'63	0'68	52'1	40'9	443	454	1468*	16'23
1'3	5'86	4'69	1'66	19'6	16'1	17'0	168	1514	16'63
3'0	5'86	4'73	1'65	18'8	16'6	17'2	169	1515	16'73
1'6	5'88	4'89	1'67	17'9	16'5	17'3	169	1553	16'89
9'9	7'28	6'00	2'02	188	194	192*	192	1386*	16'83
1'1	7'28	5'95	2'30	204	178	183	183	1598*	16'81
9'9	7'12	5'91	0'92	39'4	42'2	41'4*	41'5	1736*	16'63
8'8	7'12	6'01	1'03	42'5	38'4	42'1*	42'2	1922*	16'62
3'3	7'12	6'00	2'33	42'1	44'2	43'3	43'6	2345*	16'57
6'6	7'29	5'76	1'66	21'8	18'1	19'8	19'8	1656*	16'46
7'7	7'30	5'67	1'30	23'4	20'2	21'2	21'2	1824*	16'44
3'3	5'87	5'15	1'13	155	166	157*	161	1708	16'40
4'4	5'87	4'67	1'21	175	142	152	159	2089	16'10
7'7	5'89	4'61	1'69	53'5	47'7	49'7	49'8	1577	16'63
4'4	5'89	4'48	1'45	57'3	51'8	53'2*	53'3	1749	16'62
1'1	5'89	4'34	1'40	59'2	53'9	55'9	56'0	1938	16'63
5'5	5'89	4'19	1'12	62'6	60'0	61'6*	61'9	2406	16'56
2'2	5'90	3'55	0'83	33'8	32'5	33'0	33'3	2206	16'35
4'4	5'90	3'30	1'09	38'1	39'7	39'1*	39'6	2846	16'27

2/3 n Salzsäure.

	A	A-X		$k \cdot 10^4$		$k_m \cdot 10^4$	$k_m^- \cdot 10^4$	$\eta_m \cdot 10^5$	M
	5'82	5'34	1'27	434	355	371	—	1365	16'64
	4'43	3'17	0'86	382	367	372*	369	1459*	16'74
	4'42	3'34	0'94	320	329	328	323	1513*	16'91
	7'44	5'45	1'85	314	280	286	279	1551*	17'05
	7'44	5'14	1'88	303	262	277	265	1791*	17'30
	5'86	2'85	0'72	128	125	126*	—	1624	16'58
	4'43	2'37	1'01	128	135	130*	131	1672*	16'51
	4'42	2'28	0'94	127	136	130s	131	1703*	16'46
	4'42	2'25	1'03	122	127	124*	125	1729*	16'39
	4'42	2'10	1'24	123	113	117	119	1773*	16'24

Nr.	Zusatz	$N \cdot 10^3$	$w_0 \cdot 10^3$	$w_m \cdot 10^3$	$c \cdot 10^4$	$a \cdot 10^4$	t	
50	Quecksilber- chlorid	—	1336	1367	6610	1004	31'5	144'3
51		183 _s	1335	1364	6904	1005	22'4	91'3
52		736 _s	1335	1366	6928	1005	22'0	142'4
53		1227	1335	1365	6921	1007	21'8	141'9
54	Lithium- chlorid	89	10	38	6781	1006	3'5	14'3
55		178	10	42	6628	1006	5'0	21'1
56		266	10	42	6628	1006	5'5	21'6
57		444	10	41	6628	1006	6'6	22'6
58		111	681	720	6739	1007	9'3	46'3
59		222	691	726	6739	1007	8'5	45'5
60		332	691	719	6739	1007	7'8	44'9
61		554	691	718	6738	1007	7'1	44'3
62		120 _s	1342	1370	6762	1007	21'6	120'9
63		241	1342	1370	6763	1007	19'9	123'2
64		361 _s	1342	1370	6763	1007	18'5	121'8
65		603	1342	1370	6763	1007	17'1	120'3
66		229	11	38	6800	1005	2'9	21'7
67		457	11	39	6800	1005	3'4	22'2
68		686	11	39	6800	1005	4'0	23'3
69		1143	11	39	6798	1005	4'8	24'4
70	Calcium- chlorid	494	682	710	6892	1005	13'9	47'8
71		741	682	711	6892	1005	8'2	45'3
72		1236	682	713	6890	1005	8'7	49'9
73		196 _s	1330	1360	5601	998	54'1	168'6
74		393	1330	1359	5602	998	21'3	167'9
75		589 _s	1330	1360	5602	998	20'6	167'2
76		983	1330	1362	5601	998	20'0	166'2
77		—	0	30	1499	1023	10'2	48'3
78		—	0	28	1527	998	16'7	51'0

C. Leitfähigkeitsmessungen.

(κ = spezifische Leitfähigkeit bei 25°)

a) Mit Mercurichlorid.

I. In wasserarmem Alkohol. II. In wasserreicherem Alkohol.

($w = 1'404$)

c	N	$\kappa \cdot 10^5$	$\frac{\kappa}{c} \cdot 10^4$	c	N	$\kappa \cdot 10^5$	$\frac{\kappa}{c} \cdot 10^4$
				0'1724	0'2986	515	299
0'1783	0'6172	641	360	0'1724	0'5843	497	288
0'3566	0'3152	1089	302	0'3448	0'2986	819	237
0'3566	0'6172	1205	337	0'3448	0'5843	898	261
0'6977	0'3152	1737	249	0'6748	0'2986	1192	177
0'7050	0'6240	1966	281	0'6821	0'5906	1552	228

<i>A</i>	<i>A-X</i>		$k \cdot 10^4$		$k_m \cdot 10^4$	$k_m^- \cdot 10^4$	$\eta_m \cdot 10^5$	<i>M</i>
4'3	4'84	3'24 0'93	55'7	49'6	53'9	—	1838*	16'37
1'3	4'44	3'52 1'40	45'0	54'9	52'7 _s	52'1	1806*	16'55
2'4	4'33	3'28 0'93	55'0	46'9	51'2	51'5	1831*	16'28
1'9	4'34	3'32 0'95	53'7	46'5	50'6*	51'3	1860*	16'15
4'3	7'40	5'53 2'49	361	331	340	340	1490	16'77
1'1	7'40	5'04 1'49	335	319	329*	329	1598	16'76
1'6	7'40	4'87 1'50	330	321	325	325	1740	16'75
2'6	7'40	4'59 1'51	314	299	306*	307	2015	16'72
3'3	7'41	5'65 1'94	132	125	128*	128	1778*	16'57
5'5	7'41	5'75 2'05	129	122	127*	127	1943*	16'55
4'9	7'41	5'94 1'99	123	133	127*	127	2126*	16'53
7'3	7'41	5'94 2'03	135	126	128	129	2712	16'50
9'9	7'40	5'49 1'66	60'1	53'7	56'3	56'2	1940*	16'39
2'2	7'40	5'61 1'50	60'6	56'3	58'1	58'0	2133*	16'41
8'8	7'40	5'75 1'45	62'0	58'2	59'8	59'9	2334*	16'35
7'3	7'40	2'82 1'31	59'9	62'5	61'0*	61'2	2809*	16'31
7'7	7'29	5'84 1'40	330	362	339*	339	1555*	16'74
2'2	7'29	5'70 1'39	315	344	326*	327	1776*	16'70
3'3	7'29	5'46 1'38	314	302	306*	308	2041*	16'65
4'4	7'29	5'48 1'63	258	294	277	280	2748*	16'55
8'8	4'44	2'82 0'89	130	146	143*	144	2168*	16'50
3'3	4'44	3'36 0'87	144	156	148*	149	2532*	16'45
9'9	4'44	3'20 0'71	164	149	156*	158	3497*	16'34
3'3	5'82	3'23 1'00	47'3	44'9	45'9	45'8	1879	16'39
9'9	5'82	4'42 0'82	56'2	48'9	51'1	51'2	2104	16'32
2'2	5'82	4'50 0'73	55'4	53'0	54'6	54'8	2353	16'31
2'2	5'82	4'40 0'72	63'6	54'6	61'4*	62'0	2992	16'22
3'3	5'97	4'75 2'22	97'4	89'0	90'9	—	—	—
9'9	4'31	2'92 1'58	99'5	85'5	91'0	—	—	—

b) Mit Lithiumchlorid.

I. In wasserarmem Alkohol. II. In wasserreicherem Alkohol.

(w = 1'240)

<i>c</i>	<i>N</i>	$x \cdot 10^5$	$\frac{x}{c} \cdot 10^4$	<i>c</i>	<i>N</i>	$x \cdot 10^5$	$\frac{x}{c} \cdot 10^4$
0'1689	0'2125	534	316	0'1610	0'2025	450	280
0'1689	0'4159	573	339	0'1610	0'3964	534	332
0'3378	0'2125	802	237	0'3219	0'2025	590	183
0'3378	0'4159	766	227	0'3219	0'3964	644	200
0'6610	0'2122	1321	200	0'6299	0'2025	788	125
0'6682	0'4205	1222	183	0'6363	0'4005	802	126

c) Mit Calciumchlorid.

I. In wasserarmem Alkohol. II. In wasserreicherem Alkohol.

(w = 1'250)

c	N	$\alpha \cdot 10^5$	$\frac{\alpha}{c} \cdot 10^4$	c	N	$\alpha \cdot 10^5$	$\frac{\alpha}{c} \cdot 10^4$
0'1881	0'2934	458	243	0'1600	0'2800	354	221
0'1881	0'5742	421	224	0'1600	0'5461	374	234
0'3762	0'2934	745	198	0'3201	0'2801	512	160
0'3762	0'5742	659	175	0'3201	0'5461	507	158
0'6562	0'2934	1177	179	0'6240	0'2801	737	118
0'6636	0'5805	1046	158	0'6317	0'5527	708	112

H. GOLDSCHMIDT¹³ hat beobachtet, daß Zusatz von kleinen Wassermengen zu nahezu wasserfreier alkoholischer Salzsäure deren Leitvermögen zunächst vermindert. Dies trifft auch bei Anwesenheit der hier untersuchten Salze zu, außer bei Chlorcalcium für $N=0'5$ und $c=1/6$.

Mit steigenden c -Werten nehmen bei gleicher Salzkonzentration die α/c ab, was hier in den nur 0 bis 3% Wasser enthaltenden äthylalkoholischen Lösungen wohl nicht nur auf die Zunahme der Viskosität und Wirkung der interionischen Kräfte, sondern auch auf Abnahme der elektrolytischen Dissoziation des Chlorwasserstoffs zurückzuführen ist.

Bei gleichem c und mit steigender Konzentration des Salzes steigen die α beim Mercurichlorid durchwegs, wenn auch langsamer als die Salzkonzentration an, beim Lithiumchlorid nur im wasserreicherem Alkohol durchwegs, im absoluten aber nur bei $c=1/6$, beim Calciumchlorid nur im wasserreicherem und auch da nur bei $c=1/6$. In allen anderen Fällen sinken die α mit steigendem Salzzusatz. Dieser erhöht nicht nur die Viskosität, sondern drängt auch offenbar in steigendem Maße die Dissoziation des Chlorwasserstoffs zurück, so daß das Wasserstoffion in steigendem Maße durch die langsamer wandernden Metallionen ersetzt wird. Dadurch wird erklärlich, daß diese Wirkung beim HgCl_2 , dem schwächst dissoziierten und am wenigsten die Viskosität erhöhenden der drei Salze, nicht beobachtet wird, beim

¹³ Z. Elektrochem. 15 (1909) 4; für $c=0'1$ fällt bei $25^\circ \lambda_v$ von $35'0$ bei $w=0$ bis $31'3$ bei $w=0'5$ und steigt dann auf $21'4$ für $w=1'0$ und $23'3$ für $w=2'0$ (Z. physik. Chem. 89 (1915) 129). Für $w=1'4$ bzw. $1'25$ würden sich $\lambda_v=22'2$ bzw. $21'9$ intrapolieren, also Abnahmen um $36'6$ bzw. $37'4\%$. Hier schwanken die Abnahmen beim HgCl_2 zwischen 20 und 29%, beim LiCl zwischen 2 und 37%, beim CaCl_2 zwischen -4% (Zunahme) und 34% ; sie sind also durchschnittlich kleiner wegen des anderen Verhaltens der salzhaltigen Lösungen beim Zusatz kleiner Wassermengen.

kleineren Wassergehalt öfter als beim größeren und beim langsamer wandernden Li^+ (im Wasser: $\Delta_{\infty 18^\circ} = 33$) stärker als beim rascher wandernden Ca^{++} (im Wasser: $\Delta_{\infty 18^\circ} = 51$ für $\frac{1}{2}\text{Ca}^{++}$).

Erhöhung des Wassergehaltes und Verminderung der Chlorwasserstoffkonzentration begünstigen also die Vergrößerung des spezifischen Leitvermögens durch Salzzusatz. Dieser Einfluß der Verminderung der Chlorwasserstoffkonzentration ist selbstverständlich, denn, wenn diese Null wird, muß natürlich das spezifische Leitvermögen mit steigendem Salzzusatz innerhalb der hier betrachteten Konzentrationen zunehmen.

D. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

Ordnet man die Mittelwerte der einzelnen Versuchsreihen nach steigenden Salzkonzentrationen, so erhält man:

a) Versuche mit 1/3 normaler Salzsäure.

1. Mit Mercurichlorid.

$$w_m = 0.030 - 0.037$$

Nr.	1	2	3	4	5
N	0	0.1837	0.5207	0.7812	1.302
c	0.3530	0.3583	0.3302	0.3303	0.3302
$10^4 k_m / c$	576	519	479	453	435
$10^4 k_m^- / c$	576	516	484	461	448
$10^5 \eta_m$	1269	1312	1345	1359	1441

$$w_m = 0.694 - 0.713$$

Nr.	6	7	8	9	10
N	0	0.2456	0.3670	0.6822	0.9179
c	0.3257	0.3518	0.3514	0.3391	0.3514
$10^4 k_m / c$	120	120	121	121	126
$10^4 k_m^- / c$	120	120	121	123	129
$10^5 \eta_m$	1403	1448	1463	1466	1468

$$w_m = 1.352 - 1.388$$

Nr.	11	12	13	14	15
N	0	0.1444	0.2876	0.4336	0.7226
c	0.3733	0.3315	0.3306	0.3315	0.3313
$10^4 k_m / c$	56.4	51.9	51.4	51.8	52.1
$10^4 k_m^- / c$	56.4	51.7	50.9	51.1	50.9
$10^5 \eta_m$	1564	1510	1514	1515	1553

II. Mit Lithiumchlorid.

$$w_m = 0.030 - 0.037$$

Nr.	1	16	17	18	19
N	0	0.1041	0.2083	0.3124	0.5210
c	0.3530	0.3426	0.3413	0.3427	0.3427
$10^4 k_m / c$	576	560	536	521	469
$10^4 k_m^- / c$	576	561	539	524	472
$10^5 \eta_m$	1269	1386	1598	1671	2012

$$w_m = 0.697 - 0.712$$

Nr.	6	21	22	23
N	0	0.2456	0.3684	0.6142
c	0.3257	0.3347	0.3347	0.3347
$10^4 k_m / c$	120	124	126	130
$10^4 k_m^- / c$	120	124	126	130
$10^5 \eta_m$	1403	1736	1922	2345

$$w_m = 1.352 - 1.360$$

Nr.	11	24	25	26	27
N	0	0.1253	0.2506	0.3764	0.6275
c	0.3733	0.3466	0.3469	0.3469	0.3469
$10^4 k_m / c$	56.4	57.0	61.1	63.3	68.0
$10^4 k_m^- / c$	56.4	57.2	61.2	63.6	68.4
$10^5 \eta_m$	1564	1656	1824	2009	2448

III. Mit Calciumchlorid.

$$w_m = 0.036 - 0.037$$

Nr.	1	28	29	30	31
N	0	0.2598	0.5196	0.7793	1.299
c	0.3530	0.3596	0.3596	0.3526	0.3596
$10^4 k_m / c$	576	486	473	446	422
$10^4 k_m^- / c$	576	491	481	458	442
$10^5 \eta_m$	1269	1411	1550	1708	2089

$$w_m = 0.697 - 0.711$$

Nr.	6	32	33	34	35
N	0	0.1630	0.3260	0.4890	0.8155
c	0.5257	0.3383	0.3383	0.3383	0.3383
$10^4 k_m / c$	120	147	157	165	183
$10^4 k_m^- / c$	120	147	158	165	183
$10^5 \eta_m$	1403	1577	1749	1938	2406

$$w_m = 1.352 - 1.366$$

Nr.	11	36	37	38	39
N	0	0.2057	0.4114	0.6170	1.019
c	0.3723	0.3770	0.3770	0.3770	0.3770
$10^4 k_m / c$	56.4	69.0	76.9	87.6	104
$10^4 k_m^- / c$	56.4	69.2	77.3	88.2	105
$10^5 \eta_m$	1564	1732	1947	2206	2846

b) Versuche mit 2/3 normaler Salzsäure.

I. Mit Mercurichlorid.

$$w_m = 0.029 - 0.041$$

Nr.	40	41	42	43	44
N	0	0.1835	0.3671	0.5154	0.8594
c	0.6716	0.6848	0.6848	0.6631	0.6631
$10^4 k_m / c$	553	544	479	431	417
$10^4 k_m^- / c$	553	540	471	420	400
$10^5 \eta_m$	1365	1459	1513	1551	1791

$$w_m = 0.709 - 0.715$$

Nr.	45	46	47	48	49
N	0	0.2453	0.4907	0.7369	1.225
c	0.6688	0.7006	0.6873	0.6871	0.6871
$10^4 k_m / c$	188	186	188	181	170
$10^4 k_m^- / c$	188	187	189	183	173
$10^5 \eta_m$	1624	1672	1703	1729	1773

$$w_m = 1.364 - 1.367$$

Nr.	50	51	52	53
N	0	0.1835	0.7365	1.227
c	0.6610	0.6904	0.6928	0.6921
$10^4 k_m / c$	81.6	76.3	73.9	73.1
$10^4 k_m^- / c$	81.6	75.5	74.3	74.1
$10^5 \eta_m$	1838	1806	1831	1860

II. Mit Lithiumchlorid.

$$w_m = 0.028 - 0.041$$

Nr.	40	54	55	56	57
N	0	0.0889	0.1777	0.2662	0.4444
c	0.6716	0.6781	0.6628	0.6628	0.6628
$10^4 k_m / c$	553	502	496	491	462
$10^4 k_m^- / c$	553	502	496	491	463
$10^5 \eta_m$	1365	1490	1598	1740	2015

$$w_m = 0.715 - 0.726$$

Nr.	45	58	59	60	61
N	0	0.1109	0.2218	0.3323	0.5539
c	0.6688	0.6738	0.6739	0.6739	0.6738
$10^4 k_m / c$	188	190	189	189	190
$10^4 k_m^- / c$	188	190	189	189	191
$10^5 \eta_m$	1624	1778	1943	2126	2712

$$w_m = 1.367 - 1.370$$

Nr.	50	62	63	64	65
N	0	0.1205	0.2410	0.3615	0.6027
c	0.6610	0.6762	0.6763	0.6763	0.6763
$10^4 k_m / c$	81.6	83.3	85.9	88.4	90.2
$10^4 k_m^- / c$	81.6	83.1	85.7	88.5	90.5
$10^5 \eta_m$	1838	1940	2133	2334	2809

III. Mit Calciumchlorid.

$$w_m = 0.037 - 0.041$$

Nr.	40	66	67	68	69
N	0	0.2286	0.4572	0.6858	1.143
c	0.6716	0.6800	0.6800	0.6800	0.6798
$10^4 k_m / c$	553	498	479	450	407
$10^4 k_m^- / c$	553	499	481	453	413
$10^5 \eta_m$	1365	1555	1776	2041	2748

$$w_m = 0.699 - 0.715$$

Nr.	45	70	71	72
N	0	0.4942	0.7413	1.236
c	0.6688	0.6892	0.6895	0.6890
$10^4 k_m / c$	188	207	214	227
$10^4 k_m^- / c$	188	208	217	230
$10^5 \eta_m$	1624	2168	2532	3497

$$w_m = 1.359 - 1.367$$

Nr.	50	73	74	75	76
N	0	0.1965	0.3930	0.5895	0.9831
c	0.6610	0.5601	0.5602	0.5602	0.5601
$10^4 k_m / c$	81.6	82.0	91.2	97.4	110
$10^4 k_m^- / c$	81.6	81.8	91.5	97.8	111
$10^5 \eta_m$	1838	1879	2104	2353	2992

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich übereinstimmend mit den Befunden in der Arbeit mit IRRESBERGER bzw. KIRCHNER, daß Salzzusatz in sehr wasserarmem Alkohol aus den dort dargelegten Gründen durchwegs verzögert, und zwar in $1/3$ normaler Salzsäure bei Konzentrationen von etwa $1/4$ Äquivalent je Liter Calciumchlorid am stärksten, Lithiumchlorid am schwächsten; bei Salzkonzentrationen von etwa $1/2$ Äquivalent im Liter ist die Wirkung der drei Salze nahezu gleich. In $2/3$ normaler wasserarmer alkoholischer Salzsäure gilt dies vom Lithiumchlorid und Calciumchlorid unabhängig von deren Konzentration, dagegen wirkt hier Mercurichlorid bei kleinen Konzentrationen am schwächsten, bei solchen von etwa 0.5 Äquivalenten pro Liter und darüber am stärksten verzögernd.

Bei den Versuchen mit $2/3$ Molen Wasser im Liter wird bei Mercurichlorid und Lithiumchlorid der wasserbindende, vielleicht auch noch aus anderen Gründen beschleunigende Einfluß des Salzes nahezu oder ganz durch eine verzögernde Wirkung, die, wie in den früheren Arbeiten ausgeführt worden ist, auf der Viskositätserhöhung beruhen dürfte, aufgehoben. Bei $1/3$ normaler Salzsäure ist daher nur ein mäßiges Ansteigen der Konstanten zu beobachten oder überhaupt keine Wirkung, bei $2/3$ normaler Salzsäure beim Sublimat sogar eine Abnahme, beim Lithiumchlorid aber kein Einfluß. Nur Calciumchlorid beschleunigt bei beiden Salzsäurekonzentrationen stark. Letzteres gilt auch bei Anwesenheit von $4/3$ Molen Wasser im Liter, während

hier sowohl bei $1/3$ als auch bei $2/3$ normaler Salzsäure Lithiumchlorid schwach beschleunigt, Mercurichlorid ohne Wirkung ist, oder schwach verzögert.

E. Vergleich der Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeiten und der Viskositäten.

Bezieht man durchwegs auf 0.5 Äquivalente bzw. Mole Salzzusatz je Liter, so erhält man die nachstehenden prozentischen Änderungen der Geschwindigkeitskonstanten ($dk\%$) bzw. Viskositäten ($d\eta\%$). Die Werte für $c=1/6$ sind von Frl. KIRCHNER ermittelt worden.

c Zusatz	$w_m=0.03$				$w_m=0.7$				$w_m=1.4$			
	0.5 Äquiv.		0.5 Mole		0.5 Äquiv.		0.5 Mole		0.5 Äquiv.		0.5 Mole	
	$dk\%$	$d\eta\%$	$dk\%$	$d\eta\%$	$dk\%$	$d\eta\%$	$dk\%$	$d\eta\%$	$dk\%$	$d\eta\%$	$dk\%$	$d\eta\%$
$1/6$ { LiCl	(-21 +60)		-21 +60		(+18 +53)		+18 +53		(+28 +48)		+28 +48	
CaCl ₂	- 6 +33		-12 +83		+55 +33		+80 +86		+60 +36		+118 +95	
HgCl ₂	-12 + 4		-20 + 9		+ 4 + 2		+ 7 + 5		+ 7 + 1		+15 + 6	
$1/3$ { LiCl	(-18 +56)		-18 +56		(+ 5 +54)		+ 5 +54		(+25 +43)		+25 +43	
CaCl ₂	-16 +21		-22 +48		+36 +39		+67 +93		+47 +32		+86 +79	
HgCl ₂	-14 + 6		-21 + 9		$\pm 0 + 4$		+ 1 + 5		$\pm 0 - 3$		$\pm 0 + 2$	
$2/3$ { LiCl	(-17 +54)		-17 +54		(+ 1 +56)		+ 1 +56		(+ 9 +41)		+ 9 +41	
CaCl ₂	-14 +34		-23 +87		+10 +34		+18 +88		+35 +21		+53 +63	
HgCl ₂	-24 +14		-29 +39		$\pm 0 + 5$		- 7 + 8		-10 - 1		-10 +05	

Bezogen auf 0.5 Äquivalente Salzzusatz nimmt die Viskosität somit am stärksten bei Lithiumchlorid, am schwächsten bei Quecksilberchlorid zu. bezogen auf 0.5 Mole ist die Zunahme — außer bei $c=1/3$, $w_m=0.03$ — bei Chlorcalcium am stärksten, was für besonders starke Hydratisierung — in wasserarmem Alkohol vielleicht auch Solvatisierung — von CaCl₂ und LiCl bzw. deren Kationen spricht.

Im wasserarmen Alkohol entspricht im allgemeinen der stärksten Zunahme der Viskosität, die größte Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit, was erklärlich ist, wenn erstere verzögert.

Im wasserreicheren Alkohol verursacht, bezogen auf ein halbes Mol, CaCl₂ die größte Zunahme nicht nur, wie erwähnt, der Viskosität, sondern auch der Reaktionsgeschwindigkeit, welcher letzterer Umstand gleichfalls für eine besonders starke Hydratisierung des CaCl₂ spricht, da eben durch letztere ein Teil des verzögernd wirkenden Wassers gebunden wird.

Quecksilberchlorid läßt sowohl die Viskosität als auch die Reaktionsgeschwindigkeit fast unverändert, ist also jedenfalls nur wenig hydratisiert. Die kleine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit, die es bei $c=2/3$ bewirkt, ist, wenn sie reell ist, nach obigen Annahmen allerdings nicht zu erklären. Mit dieser Ausnahme zeigt das Verhalten bei $1/3$ und $2/3$ normalem Chlorwasserstoff keinen wesentlichen Unterschied gegenüber dem bei $1/6$ normalem. Es kann daher durchwegs auf das in der Arbeit mit KIRCHNER Gesagte verwiesen werden.

F. Berechnungsversuche.

Es wurde nun versucht, die auf gleiche Molzahl Alkohol bezogenen Mittelwerte der Konstanten (k_m) der Versuchsreihen mit den von A. KAILAN und A. IRRESBERGER¹⁴ benützten Verzögerungsfaktoren und wie dort unter Annahme eines Monohydrats beim Lithium- und Quecksilberchlorid und eines Dihydrats beim Calciumchlorid zu berechnen.

Als „Hydratierungskonstante“ wurde für die beiden ersteren Salze 1 angenommen, für Calciumchlorid 4.

In der nachstehenden Zusammenstellung sind nun die so berechneten mittleren Konzentrationen des freien Wassers unter w_{mf} und die dafür aus der GOLDSCHMIDT'schen bzw. KAILAN'schen Formel¹⁵ und den obigen Verzögerungsfaktoren Z ¹⁶ ermittelten Geschwindigkeitskonstanten unter $k'_b (= k_b \cdot Z)$ angeführt, die Abweichungen der letzteren von den gefundenen Mittelwerten (k_m) in Prozenten der letzteren unter $f\%$ und unter v das Verhältnis dieser Abweichungen zu den unter Annahme eines maximalen Titrationsfehlers von 0.2 cm^3 ermittelten noch zulässigen¹⁷.

¹⁴ L. c.; vgl. über die Art der Berechnung auch KAILAN und KIRCHNER l. c. S. 208/9 bzw. S. 122/3.

¹⁵ Mh. Chem. 27 (1906) 574 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 115 (1906) 372.

¹⁶ Wenn m die Mole Salzzusatz je Liter bedeutet, so ist $1/Z$ für LiCl $1 + 0.4000 m + 0.521 m^2$, für HgCl₂ $1 + 0.8598 m - 0.207 m^2$, für CaCl₂ $1 + 0.267 m + 0.3886 m^2$ (In der Arbeit von KAILAN und KIRCHNER l. c. S. 209 bzw. S. 123 Z. 8 von oben soll es $0.3886 m^2$ statt 0.3886 heißen). Wenn h die Mole hydratisiertes Salz je Liter angibt, so ist $w_m - h = w_{mf}$ und z. B. für LiCl und HgCl₂ $\frac{h}{(m-h)(w_m-h)} = 1$, für CaCl₂ $\frac{h}{(m-h)(w_m-2h)} = 4$ angenommen.

¹⁷ Vgl. Anm. 15.

a) 1/3 normale Salzsäure.

Zusatz	Nr.	m	w_m	w_{mf}	$10^4 k_m$	$10^4 k'_b$	$f\%$	v	c
Mercurichlorid	2	0.0919	0.031	0.028	186	201	- 8.6	0.54	0.3583
	3	0.2604	0.031	0.025	160	170	- 6.2	0.41	0.3302
	4	0.3906	0.030	0.022	152	160	- 5.3	0.34	0.3303
	5	0.651	0.031	0.019	148	144	+ 2.7	0.18	0.3302
	7	0.1228	0.713	0.664	42.3	43.6	- 3.1	0.20	0.3518
	8	0.1835	0.713	0.641	42.7	43.4	- 1.6	0.10	0.3514
	9	0.3411	0.694	0.570	41.6	42.6	- 2.4	0.15	0.3391
	10	0.4589	0.713	0.551	45.4	43.6	+ 4.0	0.33	0.3514
	12	0.0722	1.388	1.347	17.2	14.7	+14.5	1.25	0.3315
	13	0.1438	1.388	1.306	17.0	15.8	+ 7.1	0.61	0.3306
	14	0.2168	1.388	1.266	17.2	15.8	+ 8.1	0.70	0.3315
	15	0.3613	1.388	1.192	17.3	15.8	+ 8.7	0.75	0.3313
Lithiumchlorid	16	0.1041	0.032	0.029	192	198	- 3.1	0.33	0.3426
	17	0.2083	0.031	0.026	183	187	- 2.1	0.23	0.3413
	18	0.3124	0.031	0.024	180	181	- 0.56	0.06	0.3427
	19	0.5210	0.030	0.020	162	162	0.0	0.00	0.3427
	21	0.2456	0.709	0.6152	41.5	43.1	- 3.8	0.40	0.3347
	22	0.3684	0.710	0.5748	42.2	43.1	- 2.1	0.22	0.3347
	23	0.6142	0.710	0.463	43.6	45.1	- 3.4	0.36	0.3347
	24	0.1253	1.360	1.290	19.8	18.7	+ 5.6	0.60	0.3466
	25	0.2506	1.359	1.221	21.2	18.7	+11.8	1.27	0.3469
	26	0.3764	1.358	1.156	22.1	18.7	+15.4	1.65	0.3469
Chlorcalcium	27	0.6275	1.360	1.040	23.7	18.1	+23.2	2.49	0.3469
	28	0.1299	0.037	0.036	177	195	-10.2	1.10	0.3596
	29	0.2598	0.036	0.034	173	187	- 9.0	0.87	0.3596
	30	0.3896	0.036	0.033	161	174	- 9.0	0.84	0.3526
	31	0.6495	0.037	0.032	159	155	+ 2.0	0.22	0.3596
	32	0.0815	0.709	0.611	49.8	49.9	- 0.2	0.02	0.3383
	33	0.1630	0.710	0.536	53.3	55.9	- 4.9	0.53	0.3383
	34	0.2445	0.710	0.477	56.0	61.0	- 8.9	0.97	0.3383
	35	0.4078	0.711	0.396	61.9	67.1	- 8.4	0.91	0.3383
	36	0.1028	1.360	1.185	26.1	24.8	+ 5.0	0.54	0.3770
	37	0.2057	1.364	1.031	29.1	28.9	+ 0.7	0.07	0.3770
	38	0.3085	1.366	0.896	33.3	33.0	+ 0.9	0.10	0.3770
	39	0.5145	1.364	0.690	39.6	41.1	- 3.8	0.41	0.3770

Die Grenzen der möglichen Versuchsfehler übersteigende Abweichungen ($v > 1$) ergeben sich beim Sublimat bei 1/3 normaler Salzsäure bei $w_m = 4/3$, $m = 0.07$ mit $v = 1.25$; bei $w_m = 4/3$, $m = 0.07$ mit $v = 1.25$; bei 2/3 normaler Salzsäure bei $w_m = 0.03$

b) 2/3 normale Salzsäure.

Zusatz	Nr.	m	w_m	$w_m f$	$10^4 k_m$	$10^4 k'_b$	$f\%$	v	c
Mercurichlorid	41	0'0918	0'031	0'029	372	385	- 3'5	0'30	0'6848
	42	0'1836	0'029	0'024	328	370	-13	1'10	0'6848
	43	0'2577	0'036	0'029	286	333	-16'4	1'41	0'6631
	44	0'4297	0'035	0'025	277	309	-11'5	0'99	0'6631
	46	0'1226	0'714	0'665	130	120	+ 7'7	0'50	0'7006
	47	0'2453	0'711	0'617	130	114	+12'3	0'80	0'6873
	48	0'3679	0'712	0'577	124	113	+ 8'9	0'58	0'6871
	49	0'612	0'709	0'504	117	113'5	+ 2'9	0'19	0'6871
	51	0'0918	1'364	1'312	52'7	58'8	-11'6	0'76	0'6904
	52	0'3682	1'366	1'167	51'2	53'1	- 3'7	0'24	0'6928
Lithiumchlorid	53	0'614	1'365	1'051	50'6	53'7	- 6'1	0'39	0'6921
	54	0'0889	0'040	0'037	336	377	-12'2	1'33	0'6781
	55	0'1777	0'040	0'034	329	358	- 8'8	0'96	0'6628
	56	0'2662	0'042	0'033	325	343	- 5'5	0'60	0'6628
	57	0'4444	0'041	0'029	307	315	- 2'6	0'28	0'6628
	58	0'1109	0'720	0'676	128	117	+ 9'0	0'98	0'6739
	59	0'2218	0'726	0'640	127	116	+ 8'7	0'95	0'6739
	60	0'3323	0'719	0'595	127	116	+ 8'7	0'95	0'6739
	61	0'5539	0'718	0'527	129	114	+11'8	1'28	0'6739
	62	0'1205	1'370	1'302	56'3	53'9	+ 4'3	0'47	0'6762
Chlorcalcium	63	0'2410	1'370	1'243	58'1	53'8	+ 7'4	0'81	0'6763
	64	0'3615	1'370	1'174	59'9	53'9	+10'0	1'09	0'6763
	65	0'6027	1'370	1'060	61'2	52'0	+15'0	1'63	0'6763
	66	0'1143	0'037	0'0363	339	382	-12'6	1'69	0'6800
	67	0'2286	0'037	0'035	327	368	-12'5	1'68	0'6800
	68	0'3429	0'038	0'035	308	350	-13'6	1'82	0'6800
	69	0'572	0'037	0'032	280	316	-12'8	1'72	0'6798
	70	0'2471	0'710	0'475	144	157'8	- 9'6	0'78	0'6892
	71	0'3707	0'711	0'411	149	165'7	-11'2	0'91	0'6892
	72	0'618	0'713	0'333	158	166	- 5'0	0'41	0'6890
	73	0'0983	1'369	1'201	45'9	44'8	+ 2'4	0'26	0'5601
	74	0'1965	1'359	1'040	51'2	52'3	- 2'2	0'24	0'5602
	75	0'2948	1'360	0'908	54'8	59'5	- 8'5	0'91	0'5602
	76	0'4916	1'362	0'706	62'0	72'2	-16'4	1'76	0'5601

und $m=0'18$ und $0'26$ mit $v=1'10$ und $1'41$; beim Lithiumchlorid bei 1/3 normaler Salzsäure und $w_m=4/3$ bei den drei höheren Salzkonzentrationen mit $v=1'27$, $1'65$, $2'49$; bei 2/3 normaler Salzsäure in ursprünglich wasserfreiem Alkohol nur bei

der kleinsten Lithiumchloridkonzentration mit $v=1.33$, bei $w_m=2/3$ bei $m=0.5539$ mit $v=1.28$, bei $w_m=4/3$ bei den zwei größten Salzkonzentrationen mit $v=1.09$ und 1.63 , schließlich beim Calciumchlorid bei $1/3$ normaler Salzsäure bei $w_m=0.037$, $m=0.13$ mit $v=1.10$; bei $2/3$ normaler Salzsäure bei den Versuchsreihen mit $w_m=0.04$ ($v=1.69, 1.68, 1.82, 1.72$) und bei $w_m=4/3$, $m=0.49$ mit $v=1.76$.

In der nachfolgenden Zusammenstellung ist unter N die Gesamtzahl der Versuchsreihen angegeben, unter n die Zahl der Versuchsreihen mit $v > 1$. Die Versuche mit $c=1/6$ sind von Frl. KIRCHNER ausgeführt worden.

Salz:		LiCl	HgCl ₂	CaCl ₂
$c=1/6$	$\left\{ \begin{array}{l} N \\ n \end{array} \right.$	12 3	21 4	12 0
$c=1/3$	$\left\{ \begin{array}{l} N \\ n \end{array} \right.$	11 3	12 1	12 1
$c=2/3$	$\left\{ \begin{array}{l} N \\ n \end{array} \right.$	12 4	11 2	11 5

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung bei $c=1/3$ durchwegs ebensogut wie bei $c=1/6$ und selbst bei $c=2/3$ noch beim LiCl und HgCl₂, nur beim CaCl₂ ist sie schlechter.

Berücksichtigt man, daß hier ebenso wie bei den Versuchen von Frl. KIRCHNER, wie erwähnt, mit den aus den mit $c \approx 0.2$ ausgeführten Versuchsreihen von IRRESBERGER gerechnet worden ist, so ist die Übereinstimmung noch zufriedenstellend und die größere Abweichung bei $c=2/3$ bei CaCl₂ erklärlich.

Zusammenfassung.

Es werden bei 25° die Viskositäten und Veresterungsgeschwindigkeiten von ursprünglich wasserfreien und wasserreicheren Benzoesäurelösungen in $1/3$ und $2/3$ normalem äthylalkoholischen Chlorwasserstoff gemessen, dem wechselnde Mengen Lithium-, Calcium- und Mercurichlorid zugesetzt waren. Abgesehen von einer größeren Abweichung bei letzterem in wasserreicherem $2/3$ normalem Chlorwasserstoff stimmen die Ergebnisse mit den von IRRESBERGER und KIRCHNER mit etwa $1/5$ normalem gemachten Beobachtungen überein. Sie können wie dort wenigstens in erster Annäherung durch die Annahme erklärt werden, daß die Veresterungsgeschwindigkeit durch die Erhöhung der Viskosität

herabgesetzt wird und in sehr wasserarmem Alkohol fast nur die viskositätserhöhende oder sonstwie verzögernde Wirkung des Salzzusatzes in Betracht kommt, während in wasserreicherem Alkohol der das verzögernd wirkende Wasser durch Hydratbildung bindende und daher beschleunigende Einfluß überwiegt.

Erhöhung des Wassergehaltes und Verminderung der Chlorwasserstoffkonzentration begünstigen die durch Zusatz obiger Salze erfolgende Erhöhung des spezifischen elektrischen Leitvermögens der äthylalkoholischen Lösungen. Erhöhung der HgCl_2 -Konzentration erhöht in allen bis auf einen der hier untersuchten Fälle das spezifische Leitvermögen; beim LiCl bzw. CaCl_2 trifft dies nur in drei Fällen bzw. nur in einem Falle zu. Von den hier verwendeten Salzen ist zwar wenigstens in wässriger Lösung HgCl_2 weitaus am schwächsten dissoziiert, andererseits erhöht es aber bei gleicher Äquivalentkonzentration in den untersuchten alkoholischen Lösungen die Viskosität am wenigsten.

Über ein neues Polarisationsphotometer zur visuellen Bestimmung von Schwärzungsdifferenzen und seine Anwendung in der photographischen Spektralphotometrie

Von

M. PESTEMER und G. SCHMIDT

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 9 Figuren im Text

(Eingegangen am 5. 11. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 19. 11. 1936)

Es werden 1. die Fehlerquellen und -grenzen der photographischen Spektralphotometrie bei den Methoden mit Vergleichsspektren abgeleitet und aufgezeigt, daß die Fehlergrenze im Maximum einer Absorptionsbande größer ist als in ansteigenden Ästen, 2. die Messungen von Schwärzungsdifferenzen zwischen Meß- und Vergleichsspektren nach HARDUNG und CONRAD-BILLROTH besprochen, 3. das Prinzip und die Handhabung eines neuen visuellen Polarisations-Photometers der Firma ZEISS nach PESTEMER geschildert und 4. die Anwendung der mit diesem Apparat durchgeführten Bestimmungen von Schwärzungsdifferenzen zur Extinktionsmessung dargelegt. Es wird dabei durch Interpolation auf Schwärzungsdifferenz-Extinktionskurven beim Nullwert die Genauigkeit der Bestimmung des Extinktionskoeffizienten auch im Bandenmaximum auf den sonst nur in ansteigenden Ästen erreichbaren Wert von 1 bis 2 % gebracht.

1. Fehlerquellen und -grenzen der photographischen Spektralphotometrie (Methoden mit Vergleichsspektren).

Die Aufnahme einer Absorptionskurve erfordert die Bestimmung der Intensitätsabnahme des Lichtes beim Durchgang durch eine bestimmte Schichtdicke der betreffenden Substanz bestimmter Konzentration in Abhängigkeit von der Wellenzahl des Lichtes. Da nach dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz nicht die als Verhältnis von eintretender zu durchgelassener Lichtintensität I_0/I_D charakterisierte Opazität, sondern ihr Logarithmus $\log I_0/I_D$, die Extinktion E , der Änderung von Konzentration c und Schichtdicke d proportional ist:

$$E = \log I_0/I_D = \varepsilon \cdot c \cdot d, \quad (1)$$

definiert man die Lichtschwächung durch eine Substanz durch ihren molekularen dekadischen Extinktionskoeffizienten ε , der die

Extinktion bei $d=1\text{ cm}$ und $c=1\text{ Mol je Liter}$ angibt. Die Charakterisierung der monochromatischen Lichtart erfolgt durch Angabe der Wellenlänge λ , für das in betracht kommende sichtbare und ultraviolette Spektralgebiet meist in $m\mu$ oder \AA , oder der Wellenzahl ν' je mm oder cm oder der Frequenz ν je Sekunde, Größen die durch die Beziehungen:

$$\lambda = \frac{1}{\nu'} = \frac{c_L}{\nu} \quad (2)$$

miteinander verknüpft sind (c_L =Lichtgeschwindigkeit im Vakuum). Bei den Methoden mit Vergleichsspektren¹ werden Doppelspektren einer Lichtquelle photographiert, von denen die eine Hälfte, das Vergleichsspektrum, durch Blenden, Raster oder verkürzte Belichtungszeit, auch durch rotierende Sektoren über den ganzen Wellenzahlbereich um den gleichen bekannten Betrag geschwächt ist, während die Schwächung der zweiten Hälfte des Doppelspektrums, des Meß-Spektrums, durch die in bestimmter Schichtdicke und Konzentration vorgeschaltete Substanz erfolgt, wobei die Primärintensität der Lichtquelle für beide Spektren gleichgehalten wird. Stellen gleicher Schwärzung entspricht dann Gleichheit der Extinktion. Diese Stellen werden visuell, sei es in einem Betrachtungsapparat, einem Spektrenprojektor oder einem Meßmikroskop aufgesucht und ihre Wellenzahl bestimmt. Eingestellt wird also immer die Extinktion, bzw. durch verschiedene Wahl von Konzentration und Schichtdicke der Extinktionskoeffizient, gemessen die Wellenzahl.

Zur Ermittlung der Fehlergrenzen dieser Methoden ist als erstes die Empfindlichkeitsgrenze des menschlichen Auges zu berücksichtigen. Nach dem WEBER-FECHNERschen Gesetz² ist der Empfindungsunterschied dE' des menschlichen Auges zwischen der Reizwirkung zweier Lichtstrahlen dem Verhältnis des Intensitätsüberschusses dI' des einen zur Intensität I' des andern proportional:

$$dE' = \text{konst.} \cdot \frac{dI'}{I'} \quad (3)$$

Für die Schwellenempfindlichkeit $(dE')_0$ wird $\frac{(dI')_0}{I'}$ zu $\frac{1}{100}$ bis $\frac{2}{100}$ angegeben. Dabei ist Voraussetzung, daß günstige Versuchsbe-

¹ Siehe Hb. d. Physik, 19, Kap. 21, H. LEY, Spektralphotometrie (Berlin 1928).

² Siehe H. v. HELMHOLTZ, Hb. d. physiol. Optik. 3. Aufl., 2, 146 bzw. Hb. d. Physik. 19, 488.

dingungen eingehalten werden, wie Dunkelgewöhnung des Auges und scharfe Trennungslinien der nicht zu kleinen zu vergleichenden Felder (übereinander liegende Ausschnitte der Doppelspektren, gleicher Wellenzahl entsprechend). Da die Schwärzung S als Logarithmus der Opazität I'_0/I'_D der photographischen Platte angegeben wird, heißt dies, daß das menschliche Auge im Stande ist, Schwärzungsdifferenzen $(\Delta S)_0$ von etwa 0'007 noch zu unterscheiden, bei geringeren Unterschieden wird Gleichheit empfunden.

Die funktionelle Abhängigkeit der Schwärzung S vom Logarithmus der Intensität des durchgelassenen Lichtes $\log I_D$ wird durch die Schwärzungskurve der Platte bei der betreffenden Wellenzahl dargestellt (vgl. Fig. 4). Um eine gute Wiedergabe von Intensitätsänderungen in der Schwärzung zu erreichen, muß die Lichtintensität dem angenähert linearen Teil $A-B$ der Schwärzungskurven entsprechen (richtige Wahl der Primärintensität, vgl. S. 409). Für den Vergleich von Doppelspektren müssen ferner gleiche Entwicklungsbedingungen für beide Hälften gewährleistet und weiterhin überprüft sein, daß verschiedene Art der Intensitätsänderung für beide Spektrenhälften (direkte Intensitätsschwächung durch die Substanz; Änderung der Belichtungszeit, rotierende Sektoren) keine Verschiedenheiten im Verlauf der Schwärzungskurven zumindest im Gebiet gleicher Schwärzung verursacht. Hier liegen also die eigentlichen, in der Natur der photographischen Platte gegebenen Fehlerquellen der photographischen Spektralphotometrie. Durch sorgfältige Wahl der Bedingungen läßt sich nach EGGERT³ diese Fehlergrenze in der Intensitätsmessung auf 1 bis 2 %, in der Extinktion also auf $\pm 0'007$ halten. In Übereinstimmung damit gibt KAISER⁴ den Plattenfehler zu $(\Delta S)_0 = 0'0059$ bis $0'0086$ bei Silber-eosinplatten an, bei nicht sensibilisierten Reproduktionsplatten, wie sie mit Vorteil in der Emissionsspektralanalyse angewandt werden, findet er ihn allerdings bedeutend kleiner zu $0'0027$ bis $0'0048$, jedoch dürften diese Platten wegen ihrer geringeren Empfindlichkeit kaum in der Absorptionsspektralphotometrie zur Anwendung kommen. Bei einer Neigung des linearen Teils der Schwärzungskurve von 45° , einer Steilheit, die sich mit hart arbeitenden Entwicklern bei allen Wellenzahlen erreichen läßt, entsprechen Schwärzungsunterschiede gleichen Werten in den Unterschieden der Extinktion. Die Fehlergrenze der visuellen Schwärzungs-

³ J. EGGERT, Sonderdruck aus Veröffentl. Agfa. 3, 11; vgl. auch Z. techn. Physik 14 (1933) 177.

⁴ H. KAISER, Z. techn. Physik 17 (1936) 233.

messung ist dann gerade der der photographischen Platte $(\Delta S)_0 = 0.007$ kommensurabel, d. h. es ist grundsätzlich die visuelle Methode zur Schwärzungsmessung ausreichend und durch Verfeinerung der Schwärzungsmessung mit sorgfältig verbesserten objektiven Methoden (lichtelektrischen, thermoelektrischen u. a.) keine wesentliche Erhöhung der Meßgenauigkeit, was die Reproduzierbarkeit der Schwärzung betrifft, zu erwarten.

Nun wird aber bei der Feststellung der Stellen gleicher Schwärzung bei den Methoden mit Vergleichsspektren nicht die Extinktion, sondern die Wellenzahl bestimmt. Die Fehlergrenze dieser Bestimmung ist nicht unabhängig von der Steilheit der Absorptionskurve bei der betreffenden Stelle. Ändert sich die Extinktion stark mit der Wellenzahl, so ist auch deutlicher Kontrast in der Schwärzung vorhanden und nur über ein ganz kurzes Stück des Doppelspektrums Gleichheit festzustellen, d. h. die Wellenzahl läßt sich genau bestimmen. Je flacher die Absorptionskurve, um so flauer werden die Kontraste, das Auge stellt Gleichheit der Schwärzung über ein längeres Stück des Doppelspektrums fest, die Wellenzahlbestimmung wird ungenauer. Die Fehlergrenze in der Bestimmung der Wellenzahl $(d\nu')_0$ errechnet sich aus der Extinktionsfehlergrenze $(dE)_0$ unter Kenntnis der Neigung der Absorptionskurve $\left(\frac{d \log \varepsilon}{d\nu'}\right)$ folgendermaßen: $(d\nu')_0 = \left(\frac{d\nu'}{dE}\right) \cdot (dE)_0$, d. h. durch Multiplikation der Extinktionsfehlergrenze mit dem Neigungskoeffizienten der Wellenzahl nach der Extinktion wird die Fehlergrenze in der Wellenzahl erhalten. Nach dem LAMBERT-BEERschen Gesetz (1) ist aber: $dE = d\varepsilon \cdot c \cdot d$ bzw. weiter: $dE = \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} \cdot E$ oder:

$$dE = 2.30 \cdot d \log \varepsilon \cdot E. \quad (4)$$

Daher ist:

$$(d\nu')_0 = \frac{(dE)_0}{2.30 \cdot E \cdot \left(\frac{d \log \varepsilon}{d\nu'}\right)}. \quad (5)$$

Setzt man für $E=1$, entsprechend dem meist angewandten Wert der Vergleichsextinktion, und für $(dE)_0$ nach obigem 0.007, so ergibt sich beispielsweise für den Punkt bei $\log \varepsilon = 0.5$ des ansteigenden Astes der Absorptionskurve von Kaliumnitrat (Fig. 8), bei dem $\left(\frac{d \log \varepsilon}{d\nu'}\right) = 0.00714$ ist: $(d\nu')_0 = 0.4 \text{ mm}^{-1}$, bei $\log \varepsilon = 0.8$, $\left(\frac{d \log \varepsilon}{d\nu'}\right) = 0.00129$: $(d\nu')_0 = 2.4 \text{ mm}^{-1}$. Praktisch ist die Fehlergrenze

größer, LEY und VOLBERT⁵ geben sie mit 5 Å, denen im betreffenden Spektralgebiet 5 Wellen je mm entsprechen, und für das flache Bandengebiet als noch größer an. Im $\log \varepsilon$ entspricht den berechneten Abweichungen eine konstante Fehlergrenze, die sich nach (4) zu $(d \log \varepsilon)_0 = \frac{(dE)_0}{2.30E} = 0.003$ errechnet. SCHEIBE⁶ gibt als mittlere praktische Fehlergrenze bei ansteigenden Ästen $\pm 2\%$ von ε , also $(d \log \varepsilon)_0 = 0.009$ an. Es sind also die Versuchsbedingungen nicht immer so günstig, wie angenommen, vor allem können offenbar durch Überlagerung des Einflusses der mehrfachen Fehlerquellen stärkere Abweichungen zustande kommen. Durch Mittelwertbildung aus wiederholten Messungen läßt sich die Genauigkeit jedoch gegen die errechnete Fehlergrenze hin erhöhen.

Infolge des flachen Bandenverlaufes im Gebiet der Maxima wird die Genauigkeit nicht nur in der ν -Richtung beeinträchtigt, sondern dadurch, daß die Meßpunkte hier bei gleichen Abständen in $\log \varepsilon$ bedeutend weniger dicht liegen, wird auch die Festlegung der $\log \varepsilon$ -Werte im Bandenmaximum, die für die theoretische Auswertung der Kurven gerade von Bedeutung sind, ungenauer. SCHEIBE⁶ gibt für die Maxima die Fehlergrenze mit $\pm 5\%$ in ε , also ± 0.02 in $\log \varepsilon$ an.

2. Die Bedeutung der Messung von Schwärzungsdifferenzen für die Extinktionsbestimmung.

Es erschien somit höchst wünschenswert, neue methodische Wege einzuschlagen, um im Gebiet flachen Verlaufes der Absorptionskurven besonders bei den Bandenmaxima, durch eine größere Zahl von Messungen den Verlauf sicher festlegen zu können. Es lag nahe, die verschieden starke Schwärzung von Meß- und Vergleichsspektrum quantitativ durch Photometrieren zu erfassen und zur Bestimmung der Extinktion durch Interpolieren auf der Schwärzungskurve zu benützen. Die Verfahren von HARDUNG⁷ und CONRAD-BILLROTH⁸ beruhen auf diesem Prinzip. HARDUNG legt für jede Platte die Schwärzungskurve durch Aufnahme von Spektren mit Graukeilen bekannter Extinktion fest, nimmt auf derselben Platte ein Meß- und ein Vergleichsspektrum

⁵ H. LEY und F. VOLBERT, Z. physik. Chem. **130** (1927) 321.

⁶ G. SCHEIBE, Ber. dtsch. chem. Ges. **58** (1925) 587.

⁷ V. HARDUNG, Helv. physica Acta **1** (1928) 481.

⁸ H. CONRAD-BILLROTH, Z. physik. Chem. B, **14** (1931) 122.

auf und registriert die Schwärzungen aller dieser Spektren in Abhängigkeit von der Wellenzahl mit einem thermoelektrischen Registrierphotometer nach MOLL. Aus der Schwärzungsdifferenz zwischen Meß- und Vergleichsspektrum läßt sich dann für jede Wellenzahl mittels der Schwärzungskurve die Extinktion bestimmen. Die Methode ist von der Konstanz der Lichtquelle und vor allem vom gleichmäßigen Arbeiten des Registrierphotometers abhängig und erreicht eine Genauigkeit von 10% in den Absolutwerten der Opazität, das ist ± 0.04 in der Extinktion. CONRAD-BILLBOTH⁸ konstruierte ein thermoelektrisches Photometer, das durch Kompensation der Spannungen zweier Thermoelemente direkt die Schwärzungsdifferenz zwischen den beiden Hälften eines von derselben Lichtquelle gleichzeitig entworfenen Doppelspektrums bei jeder Wellenzahl zu messen gestattet. Durch Interpolieren zwischen den Werten von Doppelspektren mit bekannter Extinktion des Vergleichsspektrums läßt sich bei beliebiger Wellenzahl, also auch im Bandenmaximum, die Extinktion bestimmen. Die Genauigkeit dieser Methode wird mit 1 bis 2%, also im $\log \epsilon$ mit ± 0.007 angegeben, gleichwertig also den visuellen Methoden mit Vergleichsspektren im Gebiet steil ansteigender Kurvenäste. Die allgemeine Anwendung dieser Methode wird dadurch erschwert, daß die objektiven Schwärzungsphotometer in ihrer Handhabung sehr empfindlich sind, wenn man die angegebene Genauigkeit erreichen will, und daß ihr Anschaffungspreis recht hoch, bzw. ihre Anfertigung recht mühevoll ist. Da, wie oben besprochen, die Fehlergrenze der Methode ausschlaggebend wohl durch die photographische Platte und nicht durch die Art der Schwärzungsmessung bedingt ist, muß es grundsätzlich ausreichend sein, einfache polarisationsphotometrische Methoden, deren Genauigkeit auch etwa ± 0.007 in der Extinktion beträgt, zur Messung von Schwärzungsdifferenzen heranzuziehen.

3. Das neue Polarisationsphotometer und seine Handhabung.

Die gebräuchlichen subjektiven Photometer ermöglichen die Messung der Schwärzung ebenfalls nur bei einzelnen, verhältnismäßig großen Flächenstücken und es gab bisher kein Instrument, das es gestattete, polarisationsphotometrisch zwei nebeneinanderliegende Schwärzungen, im besonderen bei aneinandergrenzenden Spektren Stellen gleicher Wellenzahl auszuwerten. Der prinzipielle Aufbau eines solchen neuen Instrumentes wurde nun von einem von uns (PESTEMER) vor zwei Jahren in einem Konstruktions-

entwurf für die Firma ZEISS, Jena, dargelegt, und zwar wurde der Apparat, um in handlicher Weise die Messung der Schwärzungsdifferenz in Doppelspektren mit der Bestimmung der Wellenzahl in denselben zu verbinden, als Okular zum Meßmikroskop der Firma ZEISS⁹ gebaut.

Die Auswertung eines Spektrenpaares ging bisher so vor sich, daß man das Fadenkreuz des Meßmikroskops auf die Trennungslinie des Spektrenpaares einstellte, eine bekannte Bezugslinie bei bekannter Einstellung des Tubus, der sich mit einer Spindel meßbar verschieben läßt, unter das Fadenkreuz brachte und nun den Tubus mit Hilfe der Meß-Spindel entlang der Trennungslinie bis zur Stelle gleicher Schwärzung in den beiden Spektren verschob. An der Teilung der Spindelführung läßt sich dann der Abstand von der Bezugslinie auf 0.01 mm ablesen, wodurch dann mit Hilfe einer Eichkurve eine Wellenzahlbestimmung ermöglicht ist. Bei dem neu konstruierten Photometerokular, dessen Wirkungsweise an Hand der schematischen Figur 1 erklärt werden soll, tritt an Stelle eines Fadenkreuzes eine schmale rechteckige Blende *B*, die durch die Okularlinse scharf gesehen wird und mit dem von der Objektivlinse des Mikroskops entworfenen wahren Bild F_1/F_2 des Spektrenpaares Sp_1/Sp_2 zusammenfällt. Der Blendenausschnitt wird nun so eingestellt, daß einerseits, wie oben geschildert, durch Koinzidenz einer Bezugslinie mit ihrem festgelegten Einstellwert jederzeit die Wellenzahl, bei der gemessen wird, zu ermitteln ist, andererseits der Ausschnitt durch die Trennungslinie des Spektrenpaares halbiert wird. Durch die polarisationsphotometrische Vorrichtung, die in das Okular eingebaut wurde, werden die beiden zu vergleichenden Spektrenausschnitte folgendermaßen meßbar auf gleiche Intensität geschwächt. Die aus einer Kalkspatkombination bestehenden Polarisatoren P_1 und P_2 unterteilen das Gesichtsfeld in zwei Hälften, in denen das Licht senkrecht zueinander polarisiert wird. In die eine dieser Hälften fällt dann der dem einen, in die andere der dem zweiten

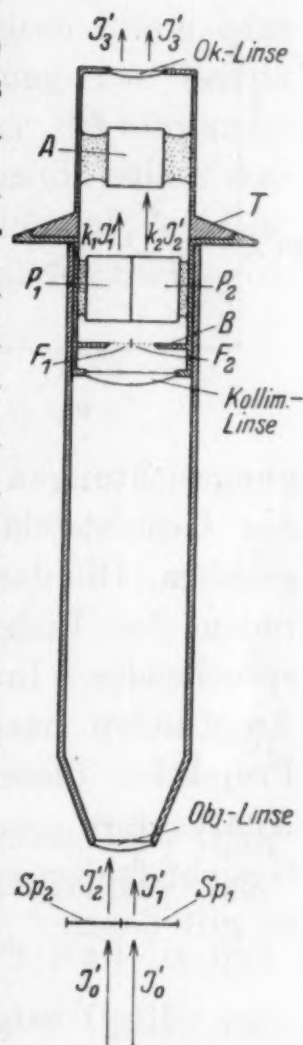


Fig. 1.

⁹ CARL ZEISS, Jena, Katalog Mess. 230/VI, 37.

Spektrum zugehörige Bildausschnitt. Durch den Analysator A kann man dann durch entsprechendes Einstellen des Winkels φ , der am Teilkreis T ablesbar ist, die beiden Hälften des Gesichtsfeldes so schwächen, daß sie gleich dunkel werden. Die rechnerische Ermittlung der Schwärzungsdifferenz im Spektrenpaar Sp_1/Sp_2 bei der betreffenden Stelle beruht auf folgendem: Die Beleuchtung des Doppelspektrums erfolgt über eine Opalglasscheibe mit gleichmäßiger Intensität I_0 nicht polarisierten Lichtes für beide Spektren. Durch Spektrum Sp_1 wird der Lichtstrahl auf I_1 ,

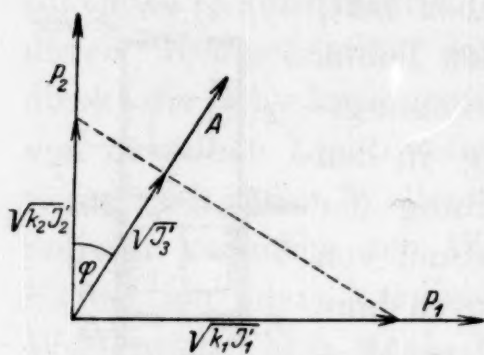


Fig. 2.

durch Sp_2 auf I_2 geschwächt, durch Reflexionsverluste in der Apparatur wird die Intensität weiter auf $k_1 I_1$, bzw. $k_2 I_2$ vermindert (k_1, k_2 -Faktoren für die Reflexionsverluste). Durch den Analysator A werden nun diese beiden Intensitäten auf die gleiche Intensität I_3 gebracht. Und zwar sind in Fig. 2 die aufeinander senkrechten Schwin-

gungsrichtungen des polarisierten Lichtes für die beiden Hälften des Gesichtsfeldes durch die Koordinaten $\rightarrow P_1$ und $\rightarrow P_2$ angegeben. Die darauf aufgetragenen Vektoren bedeuten die Amplituden der Lichtschwingung, die den Wurzeln aus den entsprechenden Intensitäten proportional sind. Die Größe der Amplituden nach Passieren des Analysators erhält man durch Projektion dieser Vektoren auf die Schwingungsrichtung des Analysators $\rightarrow A$. Stellt man diese, gleicher Intensität I_3 beider Gesichtsfelder entsprechend auf den Winkel φ gegen $\rightarrow P_2$ ein, so gilt dann:

$$\sqrt{k_2 I_2'} = \frac{\sqrt{I_3'}}{\cos \varphi}$$

$$\sqrt{k_1 I_1'} = \frac{\sqrt{I_3'}}{\sin \varphi}$$

$$\frac{k_2 I_2'}{k_1 I_1'} = \operatorname{tg}^2 \varphi$$

Sind, wie es bei der endgültigen Konstruktion des Photometerokulars der Fall ist, die Reflexionsverluste in beiden Gesichtshälften genau gleich, so wird $\frac{k_1}{k_2}$ gleich 1 und es gilt einfach:

$$\frac{I_2'}{I_1'} = \operatorname{tg}^2 \varphi \quad (6)$$

$\frac{I'_2}{I'_1}$ ist nun das Verhältnis der Opazitäten der beiden Spektrenausschnitte Sp_1 und Sp_2 : $\frac{I'_0}{I'_1} \bigg/ \frac{I'_0}{I'_2}$. Durch Logarithmieren erhält man also unmittelbar die Schwärzungsdifferenz $S_1 - S_2 = \Delta S$ derselben:

$$\Delta S = \log \frac{I'_2}{I'_1} = \log \operatorname{tg}^2 \varphi. \quad (7)$$

Nur bei Messung extrem hoher Schwärzungsdifferenzen besteht, wie wir von der Firma ZEISS aufmerksam gemacht wurden, die Möglichkeit, daß Lichtstreuung, bedingt etwa durch Staub oder Trübung im Mikroskopobjektiv, durch Aufhellung der beiden Gesichtsfelder eine merkliche Fälschung in der Schwärzungsmessung verursacht. Da die Aufhellung der Intensität beider einfallender Lichtstrahlen I_1 und I_2 proportional sein muß, $q \cdot (I_1 + I_2)$, so läßt sie sich rechnerisch berücksichtigen. An Stelle von Gleichung (6) ist dann zu schreiben:

$$\frac{I'_2 + q(I_1 + I_2)}{I'_1 + q(I_1 + I_2)} = \operatorname{tg}^2 \varphi$$

oder umgeformt:

$$\frac{I'_2}{I'_1} = \frac{\operatorname{tg}^2 \varphi - q + q \operatorname{tg}^2 \varphi}{1 + q - \operatorname{tg}^2 \varphi}. \quad (8)$$

Wenn $q \ll 1$, läßt sich die Formel vereinfachen zu:

$$\frac{I'_2}{I'_1} = \operatorname{tg}^2 \varphi - q. \quad (9)$$

Das der Lichtstreuung Rechnung tragende Korrektionsglied q kann durch Messung des Winkels φ bei vollkommener Abdeckung einer Gesichtshälfte bestimmt werden, wo dann $\frac{I_2}{I_1}$ gleich Null ist und Formel (9) $q = \operatorname{tg}^2 \varphi$. q hat bei sorgfältig gereinigter Optik, vor allem Objektiv, Werte von 0'0001 bis 0'0002, fällt also erst bei einem Opazitätsverhältnis $\frac{I_2}{I_1} < 0'01$ bzw. einer Schwärzungsdifferenz $\Delta S > 2$ außer die Fehlergrenze.

Das Photometerokular, wie es in Kombination mit einem Meßmikroskop in Fig. 3 wiedergegeben ist, wurde von der Firma ZEISS vollkommen neu durchkonstruiert. Dabei wurde zusätzlich erreicht, daß die praktisch sich auf der Platte nie vollkommen berührenden Spektren im Gesichtsfeld scharf aneinander grenzen, wodurch eine ideale Vorbedingung für die visuelle Photometrie erfüllt ist. Die Null-Lage des Analysators zum Teil-

kreis ist nicht eingestellt, könnte sich auch während des Gebrauches ändern, weshalb der Winkel φ als halbe Differenz der Ablesungen in zwei benachbarten Quadranten bestimmt wird. Der

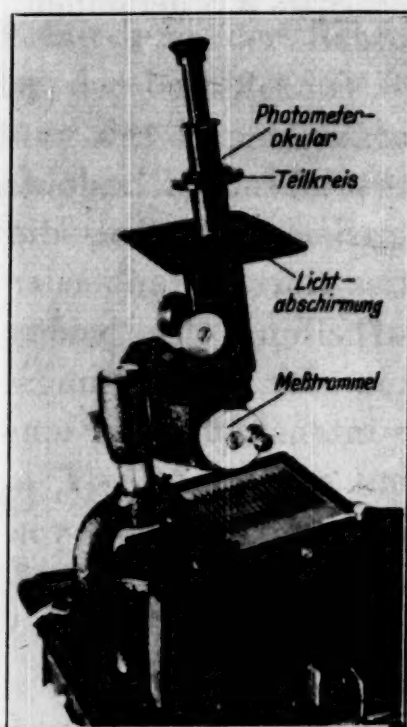


Fig. 3.

am 360° -Teilkreis angebrachte Nonius erlaubt die Ablesung auf 0.1° . Bei Messung mittlerer Schwärzungsdifferenzen, etwa von $\Delta S = 1$ ist für den geübten Beobachter eine mittlere Fehlergrenze von ± 0.1 bis 0.2° ohne weiters einzuhalten, entsprechend einer Abweichung von $(\Delta S)_0 = \pm 0.007$. Die dabei wesentlichen Vorbedingungen, die sich aus dem oben Gesagten ergeben, sind: Gleichmäßige Beleuchtung der beiden Spektren durch nicht polarisiertes Licht, etwa direkt mit zwei Soffitenlampen durch eine Opalglasscheibe, oder durch die übliche Mikroskopbeleuchtung mit Nitraphotlampe und Kondensor, wobei jedoch statt des Mikroskopspiegels eine matte weiße Platte einzusetzen ist; Staubfreiheit der Optik; Aufstellung im

verdunkelten Raum, zumindest in einer dunklen Ecke und Abblendung jedes störenden Lichtes, um Dunkelgewöhnung des Auges zu gewährleisten.

Die Anwendung des geschilderten Polarisationsphotometers ist natürlich nicht auf Schwärzungsmessungen beschränkt, sondern läßt sich auf die Messung von Extinktionsdifferenzen, bzw. Lichtintensitätsverhältnissen beliebiger aneinandergrenzender Objekte erweitern, wobei der Einbau in vorhandene Mikroskope durch Anpassung des Photometerokulars an den Tubus derselben möglich ist.

4. Die Anwendung der photometrischen Bestimmung von Schwärzungsdifferenzen zur Extinktionsmessung.

Bei der Ausmessung der Schwärzungsdifferenzen von Stellen gleicher Wellenzahl in den Doppelspektren ist in erster Linie im Auge zu behalten, daß die Breite des betrachteten Ausschnittes nicht zu groß sein darf, da dies eine zu hohe Fehlergrenze in der Wellenzahlbestimmung ergeben würde. Bei der von uns gewählten Breite des Blendenausschnittes von 0.4 mm läßt sich noch gut photometrieren, anderseits wird gerade die Breite einer Linie des

Spektrums unseres 9×12 -cm-Quarzspektrographen bei Anwendung 11facher Vergrößerung des Meßmikroskopes ausgeblendet, wenn der Spektrographenspalt etwas weiter geöffnet ist (0.06 mm). Im ungünstigsten Gebiete kleinster Dispersion entsprechen dieser Breite 15 Wellen je mm , so daß man sicher auf 5 mm^{-1} genau einstellen kann. Bei sehr steil ansteigenden Ästen der Absorptionskurve sind in diesem Bereich bereits Unterschiede in der Schwärzung merklich vorhanden, in solchen Gebieten ist aber die Genauigkeit der einfachen Vergleichsspektrenmethoden hinreichend groß, so daß man sich mit der Bestimmung von Schwärzungsdifferenzen auf flachere Teile der Kurve wird beschränken können.

Um die günstigsten, kontrastreichsten Verhältnisse in der Schwärzung der Platte zu erhalten, muß man die Belichtungszeiten so wählen, daß sie der Mitte des linearen Teiles der Schwärzungskurve entsprechen. Lage und Gestalt derselben sind aber von Art und Entwicklung der photographischen Platte abhängig. Um einen möglichst steil und kräftig arbeitenden Entwickler ausfindig zu machen, wurden unter konstanten Bedingungen mit einem Wasserstoffentladungsrohr Spektren mit variiertter Belichtungszeit aufgenommen und die Schwärzungsdifferenzen gegen die unbelichtete Gelatine bei bestimmter Wellenzahl (2732 mm^{-1}) ausgemessen. Dabei wurde, um gleiche Körnigkeit in beiden Bildhälften zu erhalten, unter die zu messende Platte eine entsprechend fein mattierte Glasplatte gelegt. Durch Auftragen dieser Schwärzungswerte gegen die Logarithmen der zugehörigen Belichtungszeiten wurden Schwärzungskurven für verschiedene, ausprobierte Entwickler erhalten, von denen z. B. in Fig. 4 solche für Brenzkatechin-Standentwicklung und für einen speziellen Metol-Hydrochinon-Entwickler, aufgenommen mit derselben Emulsion von Agfa Chromo-Isolarplatten, wiedergegeben

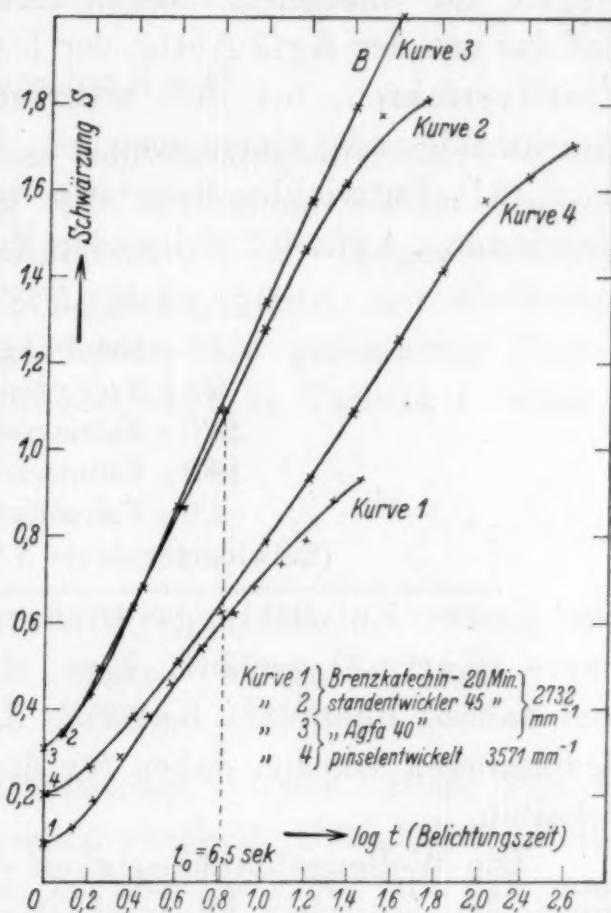


Fig. 4.

sind. Die Abhängigkeit von der Entwicklungsdauer ist beträchtlich. Kurve 1, 20 Minuten mit einem verdünnten Brenzkatechin-entwickler standentwickelt, ist bedeutend kürzer und flacher als Kurve 2, die vollständiger Ausentwicklung der Platte in 45 Minuten mit demselben Entwickler entspricht. Obwohl Standentwicklungsverfahren gute Reproduzierbarkeit verbürgen, wurde wegen der unbequem langen Entwicklungszeiten übergegangen auf das von der Agfa-Abtlg. der I. G.-Farben-Industrie empfohlene Pinselverfahren, bei dem während der Entwicklung die Platte gleichmäßig mit einem weichen, breiten Haarpinsel überfahren wird. Als Entwickler benutzten wir den von WEICHMANN¹⁰ angegebenen „Agfa 40“ folgender Zusammensetzung:

1 l Wasser,
1'5 g Metol-„Agfa“,
2'5 g Hydrochinon,
18'0 g Natriumsulfit (wasserfrei),
18'0 g Kaliumcarbonat,
1'0 g Kaliumbromid.

(Entwicklungsdauer 5 Minuten bei 18°.)

Die diesem Entwicklungsverfahren entsprechende Schwärzungskurve (Kurve 3) verläuft über ein noch größeres Gebiet stetig und nahezu linear als Kurve 2. Diese optimalen Entwicklungsbedingungen wurden daher für die gesamte weitere Arbeit beibehalten.

Die Wellenzahlabhängigkeit der Schwärzungskurve ist außer durch die optischen Eigenschaften der Meßanordnung und des Spektrographen durch die spektrale Intensitätsverteilung der Lichtquelle und die verschiedene Empfindlichkeit der Plattenemulsion bedingt. Bei Verwendung der Wasserstoffröhre und von Agfa Chromo-Isolarplatten ist bei unserer Apparatur zwischen 2300 und 4200 mm^{-1} der Verlauf ziemlich gleichmäßig, wird aber gegen höhere Wellenzahlen etwas flacher, wie Kurve 4, die an den gleichen Spektren wie Kurve 3 jedoch bei 3571 mm^{-1} ausgemessen wurde, zeigt.

Die Belichtungszeit für die Aufnahme der Doppelspektren wurde nun so festgelegt, daß das Vergleichsspektrum in seiner Schwärzung stets dem mittleren Teil der Schwärzungskurve ($S \simeq 1'1$) entspricht. Für diese angenäherte Berechnung genügt die Annahme der Reziprozität zwischen Lichtintensität und Belichtungszeit in ihrer Wirkung nach BUNSEN-ROSCOE, so daß bei

¹⁰ H. WEICHMANN, Veröffentl. Agfa, 4, 83.

vorgeschalteter Vergleichsextinktion die Belichtungszeit t_0 , die sich aus der Schwärzungskurve (Fig. 4) ergibt, entsprechend verlängert werden muß. Die Belichtungszeit t_E , die bei vorgeschalteter Extinktion E die gleiche Schwärzung ergibt, errechnet sich aus der Beziehung

$$t_0 \cdot J_0 = t_E \cdot J_D \quad \text{zu} \quad t_E = \frac{t_0 \cdot J_0}{J_D} \quad \text{d. h.:} \quad \log t_E = \log t_0 + \log \frac{J_0}{J_D} \quad (10)$$

$$\text{bzw.:} \quad \log t_E = \log t_0 + E.$$

Die Reproduzierbarkeit der Schwärzungsdifferenzen wurde durch vierfache Wiederholung der Aufnahme zweier Doppelspektren mit der Extinktionsdifferenz $\Delta E = 0$ (ungeschwächtes Doppelspektrum) und $\Delta E = 0.602$ (Meßspektrum mit 45°-Sektor geschwächt) auf verschiedenen Platten mit gesonderter Pinselentwicklung geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben:

Tabelle 1.

ΔE	t_E	ΔS			
		I	II	III	VI
0	2	0.030	0.033	0.036	0.033
0.602	8.8	0.432	0.425	0.405	0.419

Die maximale Abweichung ΔS beträgt ± 0.014 . Diese Fehlergrenze gewährleistet die Reproduzierbarkeit hinsichtlich Wahl der Belichtungszeit vollkommen, ist aber zu groß, als daß man aus den Schwärzungswerten einer Platte Eichwerte für die Extinktion ermitteln und diese dann mit Messungen von Schwärzungsdifferenzen auf anderen Platten vergleichen könnte, wozu mit dem Wechsel der Plattenemulsion eine weitere Fehlerquelle hinzutreten würde. Deshalb wurden grundsätzlich zu Vergleichen nur Schwärzungsdifferenzen auf ein und derselben gleichmäßig behandelten Platte herangezogen.

Zu unseren Messungen verwendeten wir eine Apparatur mit angenähert parallelem Lichtbüschel, das wahlweise von einer Wasserstoffröhre (kontinuierliches Spektrum) oder einem kondensierten Funken zwischen Nickelstahl- oder Wolfram-Elektroden und vorgesetzter Kondensorlinse entworfen wurde. Durch eine symmetrische Anordnung von acht totalreflektierenden Quarzprismen wird das Lichtbüschel in zwei Hälften geteilt, die auf einen Abstand von 10 cm parallel verschoben, jedes für sich beliebig geschwächt werden können, dann wieder angrenzend gemacht

werden. Durch einen HÜFNER-Rhombus wird vor dem Auftreffen des Lichtbüschels auf den Spektrographenspalt eine scharfe Trennungslinie zwischen den beiden Hälften gebildet. Die Apparatur arbeitet also bei gleichzeitiger Belichtung von Meß- und Vergleichs-Spektrum und ist von etwaigen Schwankungen der Lichtquelle unabhängig. Um von jedem Fehler durch verschiedene, bzw. intermittierende Belichtungszeit frei zu sein, wurden vorerst als Vergleichsextinktion drei verschieden dichte geschwärzte Drahtnetze verwendet. Zur Feststellung ihrer Extinktion gingen wir, ähnlich wie CONRAD-BILLROTH⁸, folgendermaßen vor:

Es wurden Lösungen von Kaliumchromat in 0.05 normaler Kalilauge und von Kaliumnitrat in Wasser als Vergleichsextinktion verwendet. Für die Absorptionsmaxima der Kaliumchromatlösung geben HALBAN¹¹, bzw. SCHEIBE und RÖSSLER¹² an

$$\nu' = 2732 \text{ mm}^{-1}, \log \varepsilon = 3.645 \text{ bzw. } \varepsilon = 4420$$

$$\nu' = 3571 \text{ mm}^{-1}, \log \varepsilon = 3.517 \text{ bzw. } \varepsilon = 3289$$

und für das Maximum der Kaliumnitratlösung LEY und VOLBERT⁵:

$$\nu' = 3316 \text{ mm}^{-1}, \log \varepsilon = 0.849 \text{ bzw. } \varepsilon = 7.06.$$

Aus diesen Werten wurden für regelmäßig abgestufte Schichtdicken (hergestellt mit einem mikrometrisch verstellbaren BALY-Rohr) und entsprechend gewählten Konzentrationen die Extinktionen nach der LAMBEET-BEERschen Formel (1) berechnet. Zur Aufnahme wurden die so hergestellten Vergleichsextinktionen gegen das zu untersuchende Netz geschaltet, die Reflexionsverluste durch eine ungefähr gleich dicke Küvette mit reinem Lösungsmittel ausgeglichen und die Schwärzungsdifferenzen ΔS der Doppelspektren bei den angegebenen Wellenzahlen bestimmt. Außerdem wurde jeweils ein Kontrolldoppelspektrum der Lichtquelle ohne vorgeschaltete Extinktion auf derselben Platte aufgenommen. Die Meßergebnisse sind in der Fig. 5 wiedergegeben, in der gegen die Extinktion der Lösung die Schwärzungsdifferenz bei der betreffenden Wellenzahl aufgetragen ist. Bei jenem Punkt der Kurve, bei dem die Schwärzungsdifferenz den Wert des mit der Lichtquelle allein aufgenommenen Kontrolldoppelspektrums (K) aufweist, muß die Extinktion des Netzes gleich der Vergleichsextinktion sein und kann so interpoliert werden. In Tabelle 2 sind die so interpolierten Werte für die Extinktion der verwendeten Netze

¹¹ H. V. HALBAN. Z. physik. Chem. 100 (1922) 221.

¹² G. SCHEIBE, Ber. dtsch. chem. Ges. 57 (1924) 1330; G. RÖSSLER, Ber. dtsch. chem. Ges. 59 (1926) 2606.

Tabelle 2.

	Extinktion bei Wellenzahl (in mm^{-1})			Extinktion, Mittelwert	größte Abweichung
	2732	3319	3571		
Netz I . .	0'390	0'390	0'398	0'393	0'005
Netz III .	0'890	0'902	0'898	0'897	0'007
Netz IV . .	1'260	1'270	1'265	1'265	0'005

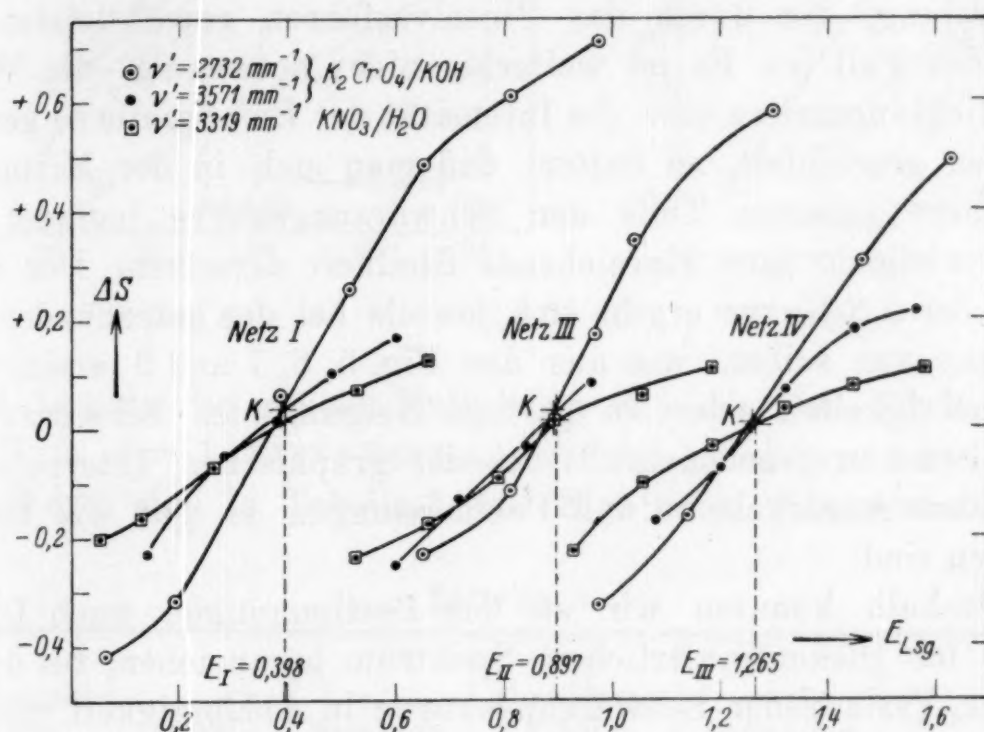


Fig. 5.

(I, III, IV) bei den drei verschiedenen Wellenzahlen angegeben. Wie man sieht, stimmen die Werte innerhalb von maximal $\pm 0'007$ überein, wodurch einerseits die Verwendungsmöglichkeit der Methode zu genauen Extinktionsbestimmungen, andererseits die Unabhängigkeit der Netzextinktionen von der Wellenzahl bewiesen wird.

Damit ist im Prinzip ein Verfahren ausgearbeitet, das gestattet, bei jeder Wellenzahl Extinktionen bzw. Extinktionskoeffizienten mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 0'007$ in der Extinktion zu messen. Man wird die Extinktion der Substanz mit unbekannten Extinktionskoeffizienten durch systematische Variation der Schichtdicke oder der Konzentration stetig ändern und durch Interpolation über die Schwärzungsdifferenzkurve in der oben gezeigten Weise jeweils die der Vergleichsextinktion entsprechende Schichtdicke oder Konzentration ermitteln. Ebenso kann man die Extinktion des Meßspektrums konstant lassen und die Extinktion

des Vergleichsspektrums systematisch variieren (verstellbare Blenden, verschiedene Ausschnitte rotierender Sektoren) und direkt die Vergleichsextinktion interpolieren, die der dem Meßspektrum vorgeschalteten gleich ist. Die Methode ist als Interpolationsverfahren auf einen Nullwert weitgehend von den Versuchsbedingungen, Entwicklung, Plattensorte usf. unabhängig. Es muß nur das Kontrollspektrum mit den zu vergleichenden Doppelspektren jeweils unter gleichen Bedingungen aufgenommen werden, was bei Aufnahme auf der gleichen Platte und gleichmäßiger Entwicklung, die durch das Pinselverfahren gewährleistet ist, sicher der Fall ist. Es ist weiterhin nicht notwendig, die Wahl der Belichtungszeiten bzw. die Intensität der Lichtquelle so genau, wie oben geschildert, zu halten, daß man sich in der Mitte des angenähert linearen Teils der Schwärzungskurve befindet. Es genügt vielmehr eine hinreichende Steilheit derselben. Der Charakter der ΔS -Kurve ergibt sich jeweils bei der betreffenden Bestimmung von selbst, wie aus den Fig. 5, 6, 7 und 9 ersichtlich ist. Unstetigkeiten oder zu geringe Neigung der Schwärzungskurve kommen gegebenenfalls bei der graphischen Interpolation sofort zum Ausdruck, so daß Fehlmessungen so gut wie ausgeschlossen sind.

Deshalb konnten wir zu den Bestimmungen auch Lichtquellen mit diskontinuierlichem Spektrum heranziehen, bei denen gleicher Verlauf der Schwärzungskurve in Abhängigkeit von der Wellenzahl infolge der verschiedenen Intensitäten der einzelnen Linien durchaus nicht gewährleistet ist. Die Belichtungszeit wird nach der Schwärzungskurve für einige mittelstarke Linien in gleicher Weise, wie oben bei der Wasserstoffröhre geschildert, ermittelt. Für das in Betracht kommende Gebiet um die Schwärzungsdifferenz $\Delta S=0$ liegen fast alle Linien noch im linearen oder höchstens schwach gekrümmten Teil der Schwärzungskurve.

Zur experimentellen Prüfung der Genauigkeit der Methode wurden Extinktionsbestimmungen im flacheren Gebiet der Absorptionskurve von wäßriger Kaliumnitratlösung, die nach den Messungen von LEY und VOLBERT⁵ als Bezugskurve festgelegt ist, mit einer Konzentration von 0,3665 Molen je Liter durchgeführt. Als Vergleichsextinktion kam zunächst Netz III mit der oben bestimmten Extinktion $E_{III}=0,897$ in Anwendung. Die mit verschiedener Schichtdicke d sowohl mit einer Wasserstofflampe, wie auch mit einem Wolframfunken aufgenommenen Doppelspektren wurden bei den betreffenden Wellenzahlen mit dem

Photometermolekular ausgemessen. In den Fig. 6 und 7, die die Abhängigkeit von ΔS von der Schichtdicke d wiedergeben, wurden die Schichtdicken der KNO_3 -Lösung interpoliert, bei denen die

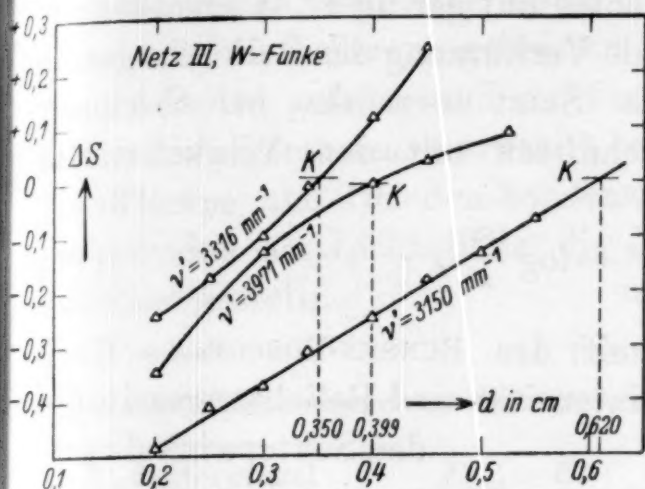


Fig. 6.

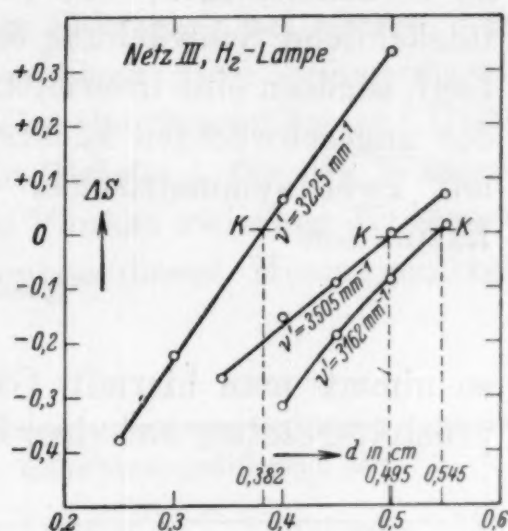


Fig. 7

KNO_3 -Lösung die gleiche Extinktion wie das Netz III hat. Die mit Hilfe der LAMBERT-BEER'schen Formel (1) daraus berechneten $\log \epsilon$ -Werte sind in Tabelle 3 und Fig. 8 den Bezugswerten von

Tabelle 3.

Wellenzahl ν' in mm^{-1}	$\log \epsilon$		Abweichung $d \log \epsilon$	vergl. Extinktion	Lichtquelle
	experimentell	nach LEY u. VOLBERT ⁴			
3150	0.596	0.608	-0.012	Netz III	W-Funke
3162	0.652	0.650	+0.002		H ₂ -Lampe
3225	0.806	0.800	+0.006		
3316	0.844	0.849	-0.005	rot. Sektor	W-Funke
3316) (Max.)	0.853	0.849	+0.004		
3412	0.828	0.815	+0.008		
3505	0.694	0.702	-0.012	Netz III	H ₂ -Lampe
3971	0.787	0.790	-0.003		W-Funke

Mittelwert der Abweichung $d \log \epsilon$: ± 0.007 .

LEY und VOLBERT entgegengestellt. Die Fehlergrenze von durchschnittlich ± 0.007 in $\log \epsilon$ entspricht durchaus den Erwartungen und ist sogar geringer als die der einfachen Vergleichsspektrenmethoden bei ansteigenden Ästen der Absorptionskurve.

Die Anwendung von Rastern als Vergleichsextinktion hat den Nachteil, daß man diese meist nur in groben Stufen ändern

kann. Bei Anwendung rotierender Sektoren kann man die Extinktion durch Wahl des Sektorwinkels in ziemlichem Bereich, etwa zwischen 0,6 und 1,6 beliebig ändern. Es ist aber dabei zu berücksichtigen, daß hier keine eigentliche Extinktion, d. h. tatsächliche Schwächung des Lichtes auf geringere Intensität vorliegt, sondern eine intermittierende Verkürzung der Belichtungszeit des ungeschwächten Lichtstrahls. Setzt man also bei Sektoren mit zwei symmetrischen Ausschnitten mit dem Winkel α die Extinktion

$$E = \log \frac{I_0}{I_D} = \log \frac{180^\circ}{\alpha^\circ}, \quad (11)$$

so nimmt man hiermit Gültigkeit des BUNSEN-ROSCOE'schen Reziprozitätsgesetzes zwischen Lichtintensität und Belichtungszeit, die

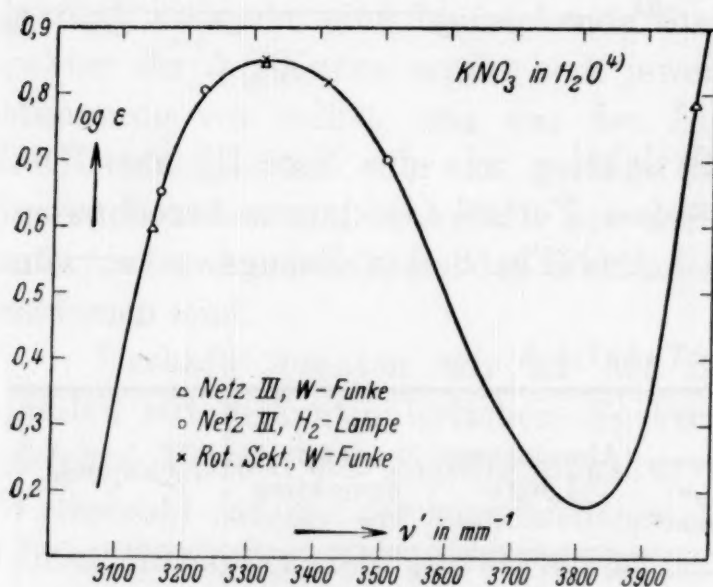


Fig. 8.

dem Sektorwinkel α proportional ist, an. Diese Reziprozität kommt nach SCHEIBE und RÖSSLER¹² praktisch auch zustande, und zwar dadurch, daß der SCHWARZSCHILD-Effekt, nach dem kürzere Belichtungszeiten verhältnismäßig größere Schwärzungen hervorrufen, als länger wirkendes, jedoch proportional geschwächtes

Licht, durch den Intermittenzeffekt kompensiert wird, nach dem intermittierender Verkürzung der Belichtungszeit *kleinere* Schwärzung entspricht als gleicher kontinuierlicher.

Wir untersuchten unsere Versuchsbedingungen auf das Zutreffen dieser Reziprozität in einfacher Weise dadurch, daß wir wieder aus unserer KNO_3 -Bezugslösung für die Wellenzahl des Maximums (3316 mm^{-1}) durch Einstellen der Schichtdicke Vergleichsextinktionen (E_{Lsg}) genau gleicher Größe herstellten, wie die der jeweils zu untersuchenden Sektoren E_α . Bei sorgfältiger Justierung der Apparatur ist Gleichheit in der Intensität der beiden Lichtstrahlen in dem Maße zu erreichen, daß das Kontrollspektrum nur mehr Schwärzungsdifferenzen aufweist, die vollkommen in der Fehlergrenze der Schwärzungsmessung von $(\Delta S)_0 = \pm 0,007$

liegen. Schwächt man nun beide Lichtstrahlen, den einen durch die Lösung, den andern durch den Sektor um den gleichen Betrag, so darf die Schwärzungsdifferenz bei Gültigkeit des Reziprozitätsgesetzes auch in diesen Doppelspektren die Fehlergrenze nicht überschreiten. Für eine Reihe unserer Sektoren, bei denen aus nachträglich schwarz gebeizten Messingblech zwei symmetrische Ausschnitte gefräst und mit einer Winkelmeßmaschine auf 0'01° genau ausgemessen wurden¹³, sind in Tabelle 4 für die Wasserstofflampe und für den kondensierten Funken zwischen Wolframelektroden als Lichtquelle die Ergebnisse dieser Messungen zusammengestellt.

Tabelle 4.

Sektorwinkel	$E_{Lsg} = E$	Schwärzungsdifferenz ΔS	
		H ₂ -Lampe	W-Funke
4'18	1'634	+ 0'039	0'000
6'03	1'475	+ 0'067	− 0'004
8'05	1'350	+ 0'137	− 0'005
9'98	1'256	+ 0'133	− 0'008
11'90	1'180	+ 0'127	− 0'007
14'10	1'106	+ 0'151	0'000
18'09	0'998	+ 0'036	+ 0'001
23'03	0'893	+ 0'061	+ 0'008
28'01	0'808	+ 0'064	+ 0'009
36'08	0'698	+ 0'046	+ 0'006
45'08	0'601	+ 0'058	+ 0'012
Mittelwert:		+ 0'083	± 0'006

Die Schwärzungsdifferenzen der mit der Wasserstofflampe als Lichtquelle aufgenommenen Doppelspektren haben alle weit größere Schwärzungsdifferenzen, als der Fehlergrenze entspricht, und zwar durchwegs positive, d. h. die Extinktion des Sektors erscheint geringer als die der Bezugssubstanz. Diese Abweichungen sind auf Koinzidenz zwischen der Tourenzahl des Sektors und der Periodenzahl des verwendeten Wechselstromes (50 je Sek.) mit der das Ansteigen und Abfallen der Lichtintensität in der Wasserstofflampe streng konform geht, zurückzuführen¹⁴. Das

¹³ Die Winkelmessung konnten wir im Institut für Maschinenelemente der Technischen Hochschule Graz-Leoben durchführen, wofür wir dem Vorstand, Herrn Prof. Dr.-Ing. W. HEYN, danken.
¹⁴ Worauf auch in den Angaben der Publikation Nr. 156/4, S. 25 der Firma A. HILGER, London, hingewiesen wird.

Anschwellen und Absinken der Lichtintensität in der Wasserstofflampe in einer Halbperiode dauert also 0,01 Sek., ein Belichtungsintervall durch den Sektorausschnitt bei der angegebenen Tourenzahl je nach dem Winkel α zwischen 4° und 45° etwa 0'006 bis 0'06 Sek., ist also gleicher Größenordnung, so daß die Möglichkeit besteht, daß der Sektor gerade immer größte Helligkeiten bzw. Dunkelheiten der Lampe durchläßt. Durch Beschleunigung der Tourenzahl läßt sich diese Fehlerquelle nicht beheben, da die Expositionsintervalle immer kleiner würden und bei solchen Intervallen, die gerade Bruchteile der Schwingungsdauer der Wasserstofflampe sind, wieder Koinzidenz auftreten würde. Einer Verringerung der Tourenzahl und damit der Zahl der Expositionsintervalle bei gegebener Belichtungszeit steht entgegen, daß die Zahl der Belichtungsintervalle bei Belichtung insgesamt mindestens 50 betragen muß, damit ein unvermeidlicher Fehler von ± 1 Belichtungsintervall nicht mehr als $\pm 2\%$ der Extinktion ausmacht. Deshalb erscheint die Wasserstofflampe in Verbindung mit rotierenden Sektoren zur Extinktionsbestimmung nicht brauchbar.

Solche Intermittenzerscheinungen hat man nicht zu befürchten bei kontinuierlich leuchtenden Lichtquellen, wie Glühfäden und Lichtbögen und solchen, bei denen die Frequenz groß ist gegen die des Sektors, wie bei den kondensierten Funken zwischen Metallelektroden. Als Lichtquelle mit kontinuierlichem Spektrum läßt sich von diesen in Kombination mit Sektoren der Unterwasserfunke zwischen Aluminiumelektroden verwenden, wie CONRAD-BILLROTH⁸ gezeigt hat.

Für kondensierte Funken mit Sektoren gilt auch das Reziprozitätsgesetz, wie die letzte Spalte der Tabelle 4 zeigt, da die so aufgenommenen Doppelspektren mit gegen die Sektoren geschalteten Bezugslösungen entsprechender Schichtdicke nur Extinktionsdifferenzen aufweisen, die im Mittel durchaus in die oben abgeleitete Fehlergrenze der Schwärzungsmessung von $(\Delta S)_0 = \pm 0'007$ fallen. Es können also ohne weiteres rotierende Sektoren in Kombination mit kondensierten Funken zur Messung der Extinktion herangezogen werden und die Angaben von SCHEIBE und RÖSSLER¹² über die Verwendbarkeit der Sektormethoden erscheinen vollkommen bestätigt. Als Plattenmaterial gebrauchten wir auch zu diesen Messungen Agfa-Chromo-Isolarplatten.

Wir zogen nunmehr auch rotierende Sektoren zu unseren Extinktionsbestimmungen mit Hilfe der Messung von Schwärzungsdifferenzen heran. Hier konnten wir die Schichtdicke und Kon-

zentration der Lösung konstant halten und verschiedene Doppelspektren mit stetig geänderter Vergleichsextinktion E bei der betreffenden Wellenzahl ausmessen. Fig. 9 gibt die Abhängigkeit der ΔS -Werte von der Größe der Vergleichsextinktion bei zwei Wellenzahlen wieder, beim ΔS -Wert des Kontrollspektrums ist die Extinktion der Lösung gleich der Vergleichsextinktion. Die daraus berechneten $\log \varepsilon$ -Werte sind in Tabelle 3 und Fig. 8 mit den Bezugswerten verglichen. Die Abweichungen von diesen sind nicht größer als bei der Anwendung von Rastern, so daß sich zusammenfassend die durchschnittliche Fehlergrenze unserer Methode bei der Bestimmung von Extinktions-

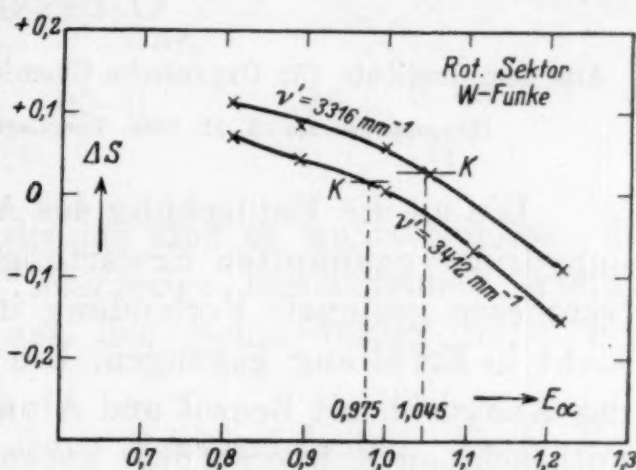


Fig. 9.

koeffizienten mit Hilfe der visuellen polarisationsphotometrischen Messung von Schwärzungsdifferenzen zu 1 bis 2 %, bzw. zu ± 0.007 im $\log \varepsilon$ angeben läßt.

Zu Dank verpflichtet sind wir vor allem der Firma CARL ZEISS, Jena, für ihr Entgegenkommen bei der Konstruktion des Photometerokulars, der Agfa-Abtlg. der I. G. für wertvolle Rat schläge hinsichtlich der Wahl von Entwickler und Plattenmaterial, Herrn Prof. Dr. R. KREMANN für das Interesse und die Förderung dieser Arbeit und Frau Dr. PAULA GÜBITZ-BERNSTEIN für rege experimentelle Unterstützung.

Über Anthracen-1,2-dicarbonsäure-anhydrid

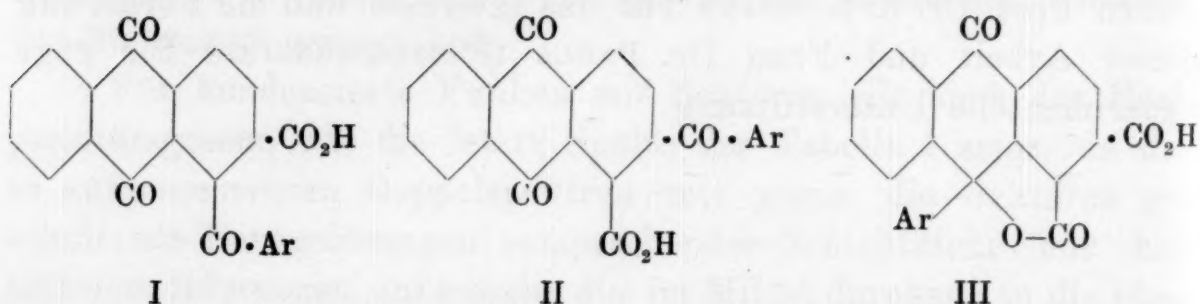
Von

O. BENNDORF

Aus dem Institute für Organische Chemie an der Techn. Hochschule Dresden

(Eingegangen am 12. 11. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 12. 11. 1936)

Die an die Entdeckung des Anthrachinon-1,2-dicarbonsäure-anhydrids¹ geknüpften Erwartungen, eine für FRIEDEL-CRAFTSsche Synthesen geeignete Verbindung in Händen zu haben, sind bisher nicht in Erfüllung gegangen. Die Angaben von FAIRBOURNE², der das Anhydrid mit Benzol und Aluminiumchlorid in 1,2-Phthaloyl-anthrachinon X übergeführt haben will, haben sich als unbrauchbar erwiesen³. Der Mißerfolg ist höchstwahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß das Dicarbonsäureanhydrid gleich den Anthrachinon- α -carbonsäurechloriden⁴ in der FRIEDEL-CRAFTSschen Reaktion isomere Reihen von Derivaten geben kann, 4 Verbindungen der normalen und 2 Verbindungen der Pseudoreihe, nämlich die 3 isomeren Monocarbonsäuren: 1-Aroyl-anthrachinon-2-carbonsäure I, 2-Aroyl-anthrachinon-1-carbonsäure II (beide zur normalen Reihe gehörend) und 9-Aryl-9-oxanthron (10)-1-carbonsäure-lacton-2-carbonsäure III (Pseudoreihe), und in einer zweiten Reaktions-



phase die 3 Isomeren: Diaryl-anthrachinonyl (1)-carbinol-2-carbonsäure-lacton IV, Diaryl-anthrachinonyl (2)-carbinol-1-carbonsäure-lacton V (beide zur normalen Reihe gehörend) und 2-Aroyl-9-aryl-9-oxanthron (10)-1-carbonsäure-lacton VI (Pseudoreihe). Die

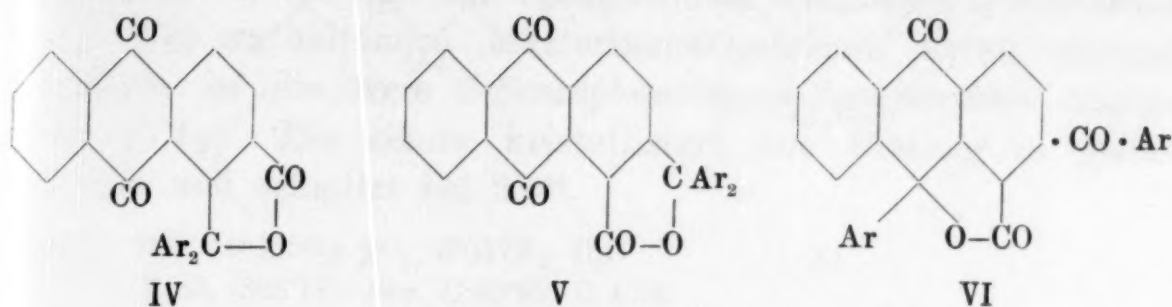
¹ SCHOLL und SCHWINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **44** (1911) 2992.

² J. chem. Soc. London **119** (1921) 1580.

³ MACHEK und GRAF, Mh. Chem. **50** (1928) 6; SCHOLL, WANKA und DEHNERT, Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 2428, Fußnote ¹.

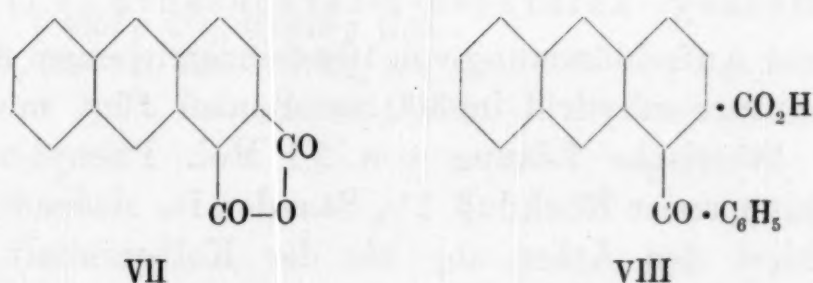
⁴ SCHOLL und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. **493** (1932) 56; **494** (1932) 201; **512** (1934) 1, 30, 112, 124.

2 Verbindungen der Pseudoreihe (III und VI) könnten dann in der Reaktion leicht reduziert und weiterhin zu Farbstoffen kon-



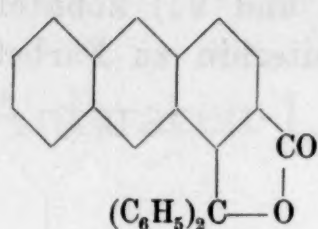
densiert werden⁴. Solche Farbstoffe sind es wahrscheinlich, die den Reaktionsprodukten eine schmierige Beschaffenheit erteilen und es unmöglich machen, aus den Rohprodukten reine Verbindungen herauszuholen.

Mein Bestreben war, diese Schwierigkeiten durch Verwendung GRIGNARDscher Reagentien zu umgehen. Zu diesem Zwecke war das Anthrachinon-1,2-dicarbonsäureanhydrid, zur Vermeidung der Entstehung unliebsamer Nebenprodukte durch Mitbeteiligung der *meso*-Carbonyle, durch *Anthracen-1,2-dicarbonsäure-anhydrid* (VII) zu ersetzen, das ich nach üblichen Methoden unschwer gewinnen konnte. Aus diesem Anhydrid erhielt ich mit Phenylmagnesiumbromid unter geeigneten Bedingungen neben dem als Hauptprodukt auftretenden, in heißer verdünnter Natronlauge unlöslichen *Diphenyl-anthryl (1)-carbinol-2-carbonsäure-lacton* (IX) (gelbe Nadeln, Schmp. 199°) *1-Benzoyl-anthracen-2-carbonsäure* (VIII) (gelbe Blätter, Schmp. 239°), die durch ihr in kalter Natronlauge sehr schwer lösliches, schön kristallisierendes *Natriumsalz* von rückgebildeter Anthracen-dicarbonsäure getrennt werden kann.

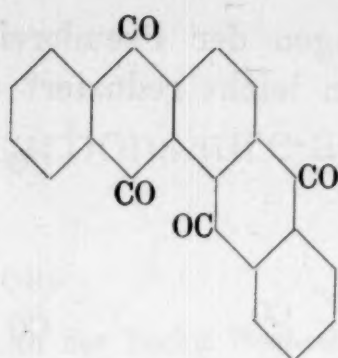


Die durch Oxydation der 1-Benzoyl-anthracen-2-carbonsäure mit CrO_3 in Eisessig erhältliche *1-Benzoyl-anthrachinon-2-carbonsäure* I erwies sich als identisch mit der von SCHOLL, WANKA und DEHNERT⁵ beschriebenen Säure, die sich mit rauchender Schwefelsäure zu *1,2-Phthaloyl-anthrachinon* X kondensieren läßt.

⁵) Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 2432.



IX



X

Der neue Weg zum 1,2-Phthaloyl-anthrachinon ist theoretisch nicht uninteressant. Er kann aber wegen der geringen Ausbeute an 1-Benzoyl-anthracen-2-carbonsäure gegenüber den bekannten Verfahren nicht als Fortschritt für die praktische Darstellung dieser Verbindung (X) bezeichnet werden.

Beschreibung der Versuche.

Anthracen-1,2-dicarbonsäureanhydrid (VII).

Man kocht eine Lösung von 25g Anthrachinon-1,2-dicarbonsäure in verdünntem Ammoniak 2—3 Stunden mit 100g Zinkstaub, fällt aus dem Filtrate die *Anthracen-1,2-dicarbonsäure* mit Salzsäure und anhydriert sie nach dem Trocknen (21g) durch siedendes Essigsäureanhydrid. Die Verbindung bildet gelbrote Nadeln, schmilzt bei 236° und wird durch siedende Natronlauge leicht zur Dicarbonsäure aufgespalten.

0.1103 g Subst.: 0.3122 g CO_2 , 0.0313 g H_2O .

$C_{16}H_8O_3$ (248.06). Ber. C 77.40, H 3.25.

Gef. „ 77.19, „ 3.18.

1-Benzoyl-anthracen-2-carbonsäure (VIII).

Zu einer Aufschlammung von 10g feinerzeriebenem Anthracen-1,2-dicarbonsäure-anhydrid in 300 cm³ Benzol fügt man tropfenweise eine ätherische Lösung von 2.1 Mol. Phenyl-magnesiumbromid, erhitzt unter Rückfluß 1½ Stunden im siedenden Wasserbad, destilliert den Äther ab, bis der Kolbeninhalt die Temperatur des siedenden Benzols angenommen hat, versetzt mit angesäuertem Wasser und treibt Benzol und Biphenyl mit überhitztem Dampf ab. Der Kolbeninhalt wird nach dem Erkalten filtriert, der feste Rückstand gewaschen, dann mit Natronlauge angerieben und nochmals mit Wasserdampf behandelt, bis kein Biphenyl mehr übergeht. Man filtriert heiß von dem unten beschriebenen *Diphenyl-anthryl (1)-carbinol-2-carbonsäure-lacton* ab.

Aus dem Filtrat kristallisiert beim Erkalten das *Natriumsalz der 1-Benzoyl-anthracen-2-carbonsäure* in glänzenden grünlichen Blättern und wird, von der fast nur rückgebildete Anthracen-1,2-dicarbonsäure (5 g) enthaltenden Mutterlauge getrennt, durch siedende Salzsäure in die freie *1-Benzoyl-anthracen-2-carbonsäure* übergeführt (0·8 g). Die Säure kristallisiert aus Eisessig in gelben Blättern und schmilzt bei 239°.

0·1431 g Subst.: 0·4250 g CO₂, 0·0572 g H₂O.

C₂₂H₁₄O₃ (326·11). Ber. C 80·95, H 4·33.

Gef. „ 81·00, „ 4·47.

Zur Umwandlung in *1-Benzoyl-anthrachinon-2-carbonsäure* (I) wurden 0·7 g *1-Benzoyl-anthracen-2-carbonsäure* in 10 cm³ Eisessig mit 0·6 g CrO₃ in 3 cm³ Eisessig heiß oxydiert. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene Substanz, nochmals aus Eisessig umkristallisiert, erwies sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch mit der von SCHOLL, WANKA und DEHNERT⁵ beschriebenen *1-Benzoyl-anthrachinon-2-carbonsäure* vom Schmp. 302°. Die isomere *2-Benzoyl-anthrachinon-1-carbonsäure*⁵ schmilzt bei 224°.

Diphenyl-anthryl (1)-carbinol-2-carbonsäure-lacton (IX).

Dieses Phthalid-Derivat ist das Hauptprodukt der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Anthracen-1,2-dicarbonsäure-anhydrid und bleibt beim Filtrieren des mit Dampf behandelten alkalischen Kolbeninhalts auf dem Filter (siehe oben). Es wurde nochmals mit Natronlauge ausgekocht, dann aus Benzol oder Eisessig umkristallisiert. Es bildet flaumige, feine gelbe Nadeln und schmilzt bei 199°.

0·1371 g Subst.: 0·4357 g CO₂, 0·0618 g H₂O.

C₂₈H₁₈O₂ (386·14). Ber. C 87·02, H 4·70.

Gef. „ 86·67, „ 5·04.

Grundlagen einer Reaktionskinetik der Mischpolymerisationen

Von

H. DOSTAL

Aus dem I. Chemischen Universitätsinstitut Wien

(Eingegangen am 20. 11. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 3. 12. 1936)

1. Einleitung.

Während die Reaktionskinetik der einheitlichen Polymerisationsreaktion auf Grund einer Reihe von Arbeiten¹ als aufgeklärt gelten kann, in dem Sinne, daß man es hierbei mit typischen Kettenreaktionen zu tun hat, besteht das Bedürfnis, die für dieses Problem entwickelten Formeln für den Fall der Mischpolymerisation zu ergänzen. Unter Mischpolymerisation ist dabei die Bildung solcher Makromoleküle gemeint, welche aus zwei oder mehr Arten von Grundbausteinen aufgebaut sind. Besonders sei darauf hingewiesen, daß wir hierbei ausschließlich an echte Polymerisationen denken, und nicht an jene Stufenreaktionen, welche bei den Polykondensationsprozessen vorliegen.

2. Grundlegende Betrachtungen.

Wenn wir wachstumsfähige Kettenmoleküle vor uns haben, welche in ein Gemenge von zwei Sorten von anlagerungsfähigen Grundbausteinen M_A und M_B eingebettet sind, werden sich regellos Kettenglieder von der einen oder der anderen Sorte anlagern, wobei das mittlere Häufigkeitsverhältnis von den in Frage kommenden Reaktionskonstanten abhängig ist. Das hier in Betracht kommende mittlere Häufigkeitsverhältnis muß über eine Strecke gebildet sein, welche einerseits eine Gliederzahl enthält, die groß gegen Eins ist, andererseits aber muß diese Strecke einer Wachstumszeit korrespondieren, innerhalb welcher die Änderung der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches vernachlässigbar ist. Durch diese beiden Forderungen erscheint die Größenordnung des zur Mittelbildung herangezogenen Kettenabschnittes festgelegt. Es ist klar, daß wir jeweils den Schlußabschnitt des wachsenden Kettenmoleküles vor Augen haben. In diesem Schlußabschnitt möge sich die Häufigkeit von M_A und M_B verhalten wie $\alpha:\beta$,

¹ G. GEE und E. K. RIDEAL, Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 969; H. DOSTAL und H. MARK, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 229; H. DOSTAL, Mh. Chem. **67** (1935) 1 und 63.

wobei $\alpha + \beta = 1$ vorausgesetzt sein soll. Wir stellen uns die Aufgabe, die Größen α und β aus den Reaktionskonstanten der in Frage kommenden Teilreaktionen zu bestimmen.

Falls das Kettenmolekül mit einem M_A -Glied schließt, sei die Reaktionskonstante, die maßgebend ist für die Anlagerung eines weiteren M_A :

$$a,$$

und diejenige für die Anlagerung eines M_B :

$$a_B.$$

Falls das Kettenmolekül mit einem M_B -Glied schließt, seien die entsprechenden zwei Reaktionskonstanten

$$b_A \text{ und } b.$$

Es ist klar, daß man es hier nicht mit Aussicht auf Erfolg unternehmen kann, die reaktionskinetischen Differentialgleichungen aufzustellen und zu integrieren. Man muß vielmehr von der Tatsache Gebrauch machen, daß Kettenmoleküle unter gleichbleibenden Bedingungen im Mittel mit konstanter Geschwindigkeit ihr Wachstum fortsetzen, wobei für den Betrag dieser Geschwindigkeit die bezügliche Reaktionskonstante maßgebend ist.

Die eben erwähnten gleichbleibenden Bedingungen bedeuten, daß die Konzentration der beiden Grundsubstanzen sich nicht merklich ändern darf. (Dies ist exakt nur im Zeitdifferential erfüllt.) Die genannten Konzentrationen mögen kurz mit A und B bezeichnet werden.

3. Der rechnerische Ansatz.

Nach dem in 2. Gesagten kann die Wachstumsgeschwindigkeit für M_A -Anlagerung, falls das Kettenmolekül mit einem M_A -Glied schließt, durch

$$a \cdot A,$$

falls es mit einem M_B -Glied schließt, durch

$$b_A \cdot A$$

dargestellt werden, im Mittel also durch

$$(1_A) \quad q_A = (\alpha a + \beta b_A) A.$$

Die Wachstumsgeschwindigkeit für M_B -Anlagerung ergibt sich analog

$$(1_B) \quad q_B = (\alpha a_B + \beta b) B.$$

Andererseits folgt aus der Bedeutung von α und β

$$(2) \quad \alpha : \beta = q_A : q_B.$$

Somit findet man durch Einsetzen von (1_A) , (1_B) in (2)

$$\frac{\beta}{\alpha} = \frac{\alpha a_B + \beta b}{\alpha a + \beta b_A} \cdot \frac{B}{A}$$

oder

$$(3) \quad \frac{1-\alpha}{\alpha} = \frac{\alpha a_B + (1-\alpha) b}{\alpha a + (1-\alpha) b_A} \cdot \frac{B}{A}.$$

Aus (3) kann α , und daraus auch β bestimmt werden. Beide Größen ergeben sich als Funktionen von $(B:A)$.

Für den Verbrauch der Grundsubstanzen folgt

$$(4) \quad \frac{dA}{dt} = -K q_A, \quad \frac{dB}{dt} = -K q_B,$$

wobei K bis auf einen Proportionalitätsfaktor die vorhandene Anzahl wachstumsfähiger Kettenmoleküle darstellt. Diese ist identisch mit der Anzahl der vorher gebildeten Polymerisationskeime, falls nicht ein Teil der Kettenmoleküle durch eine sogenannte Abbruchreaktion stabilisiert ist. Die Größe K ist also im allgemeinen von den Vorgängen in der vor dt abgelaufenen Zeit abhängig, wodurch die Gleichungen (4) zu Integro-Differentialgleichungen werden. Einzig im Falle einer starken Abbruchreaktion ist K eine Funktion des aktuellen Zustandes, da in diesem Falle jede Kette kurze Zeit nach der Keimbildung bereits stabilisiert ist.

Wir betrachten als Beispiel den Fall, daß die Keimbildung bimolekular, und der Grundsubstanz M_A vorbehalten ist. Die Abbruchreaktion möge mit einer von A, B, α unabhängigen Geschwindigkeit verlaufen. Dann ist in (4)

$$(5) \quad K = K_0 \cdot A^2$$

einzusetzen. Bei der darauffolgenden Integration darf nicht vergessen werden, daß zufolge (3) die in q_A und q_B eingehenden Größen α, β ihrerseits von A und B abhängen.

Die Molekülketten sind im Falle einer starken Abbruchreaktion nicht in Abschnitte von variabler Zusammensetzung zerlegt, da ja in diesem Falle das Wachstum nur kurze Zeit erfolgt. Dagegen bleibt die Tatsache bestehen, daß man am Schlusse des Prozesses Ketten von ungleicher Zusammensetzung in Händen hat, da sie verschiedenes Entstehungsdatum besitzen.

Ich möchte nicht verfehlen, Herrn Prof. Dr. H. MARK für die Anregung dieser Arbeit meinen ergebensten Dank zum Ausdruck zu bringen.

Der Kristallbau der Paraffincarbon-Choleinsäuren

Von

O. KRATKY und G. GIACOMELLO

(Aus dem ersten chemischen Universitätslaboratorium in Wien)

(Mit 3 Figuren im Text)

(Eingegangen am 20. 11. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 3. 12. 1936)

1. Problemstellung.

Wie wir aus den bahnbrechenden Untersuchungen von WIELAND und SORGE¹ wissen, sind die im lebenden Organismus aufgefundenen Choleinsäuren als Molekülverbindungen zwischen der Desoxycholsäure und gewissen höheren Fettsäuren aufzufassen. Die daraus isolierte Desoxycholsäure zeigt eine erstaunliche Verbindungsfähigkeit. Nicht nur mit sämtlichen gesättigten Fettsäuren von Essigsäure aufwärts, sondern auch mit einer großen Zahl verschiedener organischer Substanzen vermag sie ausgezeichnet kristallisierende Molekülverbindungen zu liefern, die stets nach ganzzahligen Verhältnissen aus den Komponenten zusammengesetzt sind. WIELAND und SORGE erweitern den Begriff der „Choleinsäuren“ auf diesen Typus von Substanzen.

Die Fähigkeit zur Bildung so zahlreicher Molekülverbindungen erwies sich als in hohem Maße konstitutionsspezifisch. Wohl kommt sie nach BOEDECKER² und A. v. KUTHY³ auch einigen verwandten Säuren mit dem gleichen Gerüst zu, doch gibt es viel mehr sehr ähnlicher Substanzen, denen diese Fähigkeit mangelt. Im Sinne eines in der Enzymchemie üblichen Vergleiches existieren also gewisse „Universalschlüssel“ von ganz bestimmter Bauart, die sehr viele, recht verschiedene Schlösser sperren; ihre Fähigkeit geht jedoch bei kleinen Veränderungen vollkommen verloren.

Von der röntgenographischen Untersuchung der Choleinsäuren dürfen wir vor allem erwarten, daß sie auf dem Wege

¹ H. WIELAND und H. SORGE, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **97** (1916) 1.

² BOEDECKER, Ber. dtsh. chem. Ges. **53** (1920) 1852.

³ A. v. KUTHY, Biochem. Z. **244** (1932) 308.

über ein räumliches Modell eine Vorstellung vom Zustandekommen dieser organischen Molekülverbindungen⁴ vermittelt. Letzten Endes sollte sich aus der gegenseitigen Lagerung der wirksamen Gruppen das konstitutionsspezifische Verhalten verstehen lassen.

Darüber hinaus sind aus solchen Untersuchungen Beiträge zur Lösung biologisch wichtiger Fragen zu erhoffen. Der besprochenen Verbindungsbildung kommt nach WIELAND und SORGE⁵ eine entscheidende Bedeutung bei der Fettsäureverdauung zu. Komplexe aus fettsauren Salzen und Desoxycholsäure sind zum Unterschied von den freien Seifen in biologischen Medien löslich, so daß in dieser Form nun leicht die Resorption erfolgen kann. Da allem Anschein nach diese Komplexe in Lösung analog gebaut sind, wie die Choleinsäuren im Kristall, könnte das bis zur Aufstellung eines räumlichen Modells getriebene Studium der letzteren ein Verständnis der kräftemäßigen Wechselwirkung zwischen den Verbindungspartner vermitteln.

Der Desoxycholsäure scheint auch eine Bedeutung bei der Vitaminversorgung des Körpers zuzukommen. So ist bekannt, daß β -Carotin mit Desoxycholsäure eine Molekülverbindung im Verhältnis 1:4 liefert.⁶

Ferner hat EULER⁷ festgestellt, daß β -Carotin durch Zusatz von Natriumsalzen der Gallensäuren im Wasser eine echte Lösung bildet, ganz in Analogie zu dem Verhalten von Fettsäuren. Es ist demnach naheliegend, der Desoxycholsäure beim Transport von β -Carotin sowie von Vitamin A die Rolle eines Vehikels zuzuschreiben. Anscheinend ist es auch biologisch wichtig, daß β -Carotin in Form der Additionsverbindungen chemisch viel beständiger ist wie im freien Zustand, so daß die Verbindungsbildung das β -Carotin nicht nur transportabel macht, sondern auch vor chemischen Angriffen schützt.

Als Schutzmittel gegen Gifte spielt wahrscheinlich die Desoxycholsäure durch ihre Verbindungsfähigkeit ebenfalls eine Rolle. So bildet sie mit den hämolytisch wirkenden Saponinen Additionsverbindungen, welche nicht mehr schädlich sind.

⁴ Von den grundlegenden Untersuchungen P. PFEIFFERS über organische Molekülverbindungen seien die Arbeiten: Z. anorg. allg. Chem. **137** (1924) 275 und **112** (1920) 8 hervorgehoben.

⁵ WIELAND und SORGE l. c.

⁶ KAZUMI, J. Biochem. **22** (1933) 243.

⁷ EULER, Helv. chim. Acta **219** (1933) 216.

Auch die Arzneimittelchemie hat sich schon der Desoxycholsäure als löslichmachender Substanz bedient. Cadecol ist eine Verbindung mit Kampfer, welcher in dieser Form per os in den Organismus eingeführt werden kann.

Wenn wir die Verbindungen der Desoxycholsäure mit einer Anzahl gesättigter Fettsäuren zwischen Propionsäure und Zerotinsäure zum Gegenstand der vorliegenden röntgenographischen Untersuchung machen, so erblicken wir in diesen „klassischen“ Choleinsäuren geeignete Modellsubstanzen für eine Reihe biologisch wichtiger Funktionen der Desoxycholsäure. Wir geben im folgenden gewisse Resultate älterer Arbeiten dieser Reihe^{8, 9} mit den neuen in einem wieder.

2. Die kettenförmige Aneinanderreihung der Fettsäuremoleküle.

Während die Entdecker des „Choleinsäureprinzips“, WIELAND und SORGE, ganz allgemein von Molekülverbindungen sprechen, haben spätere Bearbeiter, namentlich RHEINBOLDT¹⁰ versucht, die Art der Verbindungsbildung näher zu präzisieren. Aus den ganzahligen und von Fall zu Fall verschiedenen Verbindungsverhältnissen schloß RHEINBOLDT, daß ein Aufbau nach dem Koordinationsprinzip vorliegt. Besonders klar tritt die Analogie zu den anorganischen Komplexverbindungen hervor, wenn wir die Verbindungen der Desoxycholsäure mit den gesättigten Fettsäuren als der zweiten Komponente betrachten. Auf ein Fettsäuremolekül kommen nämlich je nach der Kettenlänge 1, 2, 3, 4, 6 oder 8 Moleküle Desoxycholsäure. Sterisch stellt sich nun RHEINBOLDT die Anordnung derart vor, daß um die einzelne als Koordinationszentrum fungierende Fettsäurekette die Moleküle von Desoxycholsäure räumlich symmetrisch angeordnet sind und dieser ganze Komplex einen Gitterpunkt bildet (Molekülverbindungen „höherer Art“).

Bei einer solchen Vorstellung ist zweifellos zu erwarten, daß man bei den verschiedenen Koordinationszahlen auch ver-

⁸ Y. Go und O. KRATKY, Z. physik. Chem. (B) 26 (1934) 439, im folgenden als Mittlg. I bezeichnet.

⁹ Y. Go und O. KRATKY, Z. Kristallogr. (A) 92 (1935) 310, im folgenden als Mittlg. II bezeichnet.

¹⁰ RHEINBOLDT und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 451 (1927) 256; Z. angew. Ch. 39 (1926) 765 und zahlreiche weitere Arbeiten.

schiedene Kristallstrukturen erhält, im Widerspruch zu dem vorliegenden röntgenographischen Ergebnis.¹¹ Es zeigt sich nämlich, daß alle untersuchten Verbindungen von Propion-Choleinsäure bis Zerotin-Choleinsäure in erster Näherung sowohl bezüglich der Interferenzlagen als auch der Intensitäten identische Röntgendiagramme ergeben.

Dieser Befund schließt also von vornherein einen Kristallbau von der oben skizzierten Art aus und es ergibt sich somit die Aufgabe, eine neue Vorstellung zu entwickeln.

Aus der weitgehenden Übereinstimmung der Diagramme folgt zunächst die Gleichheit aller Translationsperioden, Symmetrieelemente und weitgehende Übereinstimmung in der Verteilung der Massen. Da die Desoxycholsäuremoleküle 91–95 % der Gesamtmasse betragen, müssen wir vor allem von diesen eine fast identische Anordnung fordern. Allerdings sind auch bei beliebig genau übereinstimmender Anordnung derselben wegen des etwas variierenden Fettsäuregehaltes kleine Unterschiede zu erwarten. Sie wurden auch tatsächlich gefunden, indem die Elementarkörperabmessungen in der Größenordnung von 1 % variieren¹² und die Intensitäten der Reflexe bei der Photometrierung (visuell kaum wahrnehmbar) merkliche relative Differenzen zeigen. Diese Unterschiede sind aber so klein, daß an einem identischen Anordnungsprinzip der Desoxycholsäuremoleküle nicht gezweifelt werden kann.

Wenn wir uns also die Fettsäuremoleküle aus dem Kristall herausgenommen denken, so bleibt ein von den Desoxycholsäuremolekülen allein gebildetes „Grundgitter“ übrig, das in allen untersuchten Choleinsäuren fast identisch ist. Es folgt daraus, daß es bestimmte und in allen Fällen die gleichen „Löcher“ aufweist, in welchen vorher die Fettsäuremoleküle saßen. Um nun die Verteilung dieser freien Räume und damit die Lagerung der Fettsäuremoleküle im Gitter zu ergründen, machen wir das folgende Gedankenexperiment:

Wir wollen den Umbau der Palmitin-Choleinsäure in die Laurin-Choleinsäure vornehmen. Dazu wird zunächst ein einzelnes Palmitinsäuremolekül (Fig. 1) aus dem Kristall entfernt. Der entstehende freie Raum ist so groß wie die in der Fig. 1 gezeichnete, von 1 bis 2 reichende schematisierte VAN DER WAALSsche Sphäre. Wie

¹¹ Mittlg. I.

¹² Mittlg. I, 443, Tab. 1.

immer wir nun in diesen Raum das erste Molekül Laurinsäure hineinsetzen (z. B. von 1 bis 3), stets bleibt ein Stück vom Kanal frei (nämlich von 3 bis 2). Ließen wir dieses unbesetzt, so käme es schließlich zum Ersatz jedes Moleküls Palmitinsäure durch je ein Molekül Laurinsäure, d. h. die Koordinationszahlen der beiden Verbindungen wären dieselben. Tatsächlich müssen wir auf dem Raum, den ein Molekül Palmitinsäure einnahm, im Durchschnitt $1\frac{1}{3}$ Moleküle Laurinsäure unterbringen. Wir sind also gezwungen, unter Ausnützung des freien Raumes das zweite Molekül Laurinsäure an das erste anzufügen und wegen der Form des Raumes muß dies geradlinig geschehen. Dadurch reicht aber das zweite Laurinsäuremolekül über das Ende des betrachteten Palmitinsäuremoleküles hinaus, nämlich um die Strecke von 2 bis 4. Wenn nun dieser Raum jetzt von einem Laurinsäuremolekül besetzt ist, mußte er vorher von einem Palmitinsäuremolekül besetzt gewesen sein; dies zwingt aber wieder zur Annahme, daß im ursprünglichen Gitter ein zweites Palmitinsäuremolekül in geradliniger Fortsetzung des ersten vorhanden war. Man erkennt im Sinne einer derartigen Überlegung leicht, daß mindestens drei Palmitinsäuremoleküle geradlinig hintereinander angeordnet sein müssen, die nun durch vier Moleküle Laurinsäure ersetzt werden. Die Länge des entsprechenden Kanals beträgt dann etwa 70 \AA , d. h. ein Mehrfaches der größten Elementarkörperdimension ($\sim 25.8 \text{ \AA}$). Wenn sich aber eine bestimmte Anordnung (Fettsäure plus umgebenden Desoxycholsäuremolekülen) durch mindestens einen Elementarkörper hindurch erstreckt, dann erfordert die Identität aller Elementarkörper des Kristalls die Fortsetzung dieser Anordnung durch den ganzen Kristall; wir sind also ohne weitere Voraussetzungen zur Auffassung gekommen,

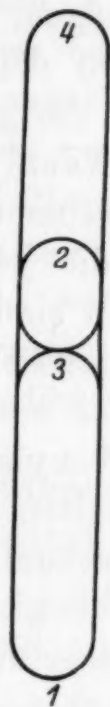


Fig. 1.

Fig. 1. Ersatz des Palmitinsäuremoleküls 1–2 durch das Laurinsäuremolekül 1–3. Da an Stelle eines Palmitinsäuremoleküls im Durchschnitt $1\frac{1}{3}$ Laurinsäuremoleküle treten, so ist, unter Ausnützung des freien Raumes 2–3, das zweite Laurinsäuremolekül an das erste geradlinig anzufügen.

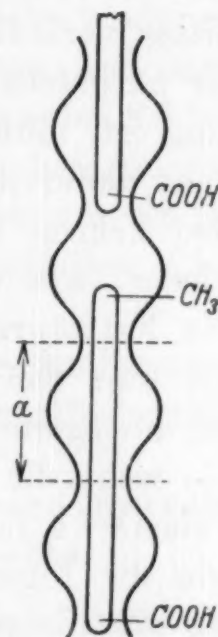


Fig. 2.

Fig. 2. Lage der Fettsäuremoleküle in dem sich periodisch ändernden Kraftfeld der Desoxycholsäuremoleküle.

daß das von den Desoxycholsäuremolekülen gebildete „Grundgitter“ von Kanälen durchzogen wird, in welchen die Fettsäuremoleküle geradlinig hintereinander sitzen.¹³

Aus der obigen Vorstellung läßt sich auch sofort verstehen, daß die Koordinationszahl keine stetige Funktion der Fettsäurekettenlänge ist, sondern bei Fortschreiten in der homologen Reihe für eine Anzahl von Fettsäuren konstant bleibt und sich dann sprunghaft ändert (Fig. 3). Die Anordnung der Desoxycholsäuremoleküle längs des Kanals ist, wie immer die Kanäle im Gitter verlaufen mögen, periodisch, d. h. nach einem Abstand, der höchstens gleich der Achsenlänge in der betreffenden Richtung ist, muß sich die gleiche Gruppierung wiederholen. Es entsteht dadurch im Kanal ein periodisch sich änderndes Kraftfeld, also kehren in bestimmten Abständen Punkte hoher Feldstärke wieder, wie dies die gewellte Linie in Fig. 2 andeuten möge. Die Fettsäureketten sind als Stäbe idealisiert. Nach allem was wir nun von der zwischenmolekularen Wechselwirkung wissen ist anzunehmen, daß eine besonders aktive Gruppe der Fettsäure — wohl die Karboxylgruppe — an den Stellen dieser hohen Feldstärke festgehalten wird. Die nächste Säurekette wird dann, wie die Figur anschaulich macht, nicht dort beginnen können wo die vorige aufhört, sondern erst an der nächsten Stelle hoher Feldstärke. Zwischen den Kettenenden sind also im allgemeinen Zwischenräume vorhanden; mit steigender Kettenlänge werden sie kleiner und bevor „Überlappung“ der hintereinander liegenden Enden (CH_3 - und COOH -Gruppe) eintritt, erfolgt der Sprung. Die Strecke, welche das Fettsäuremolekül nun okkupiert, ist um den Abstand zweier Punkte hoher Feldstärke — in der Figur mit a bezeichnet — länger geworden. Die Koordinationszahl ist dabei um so viel Einheiten gestiegen, als Desoxycholsäuremoleküle auf die Strecke a entfallen, d. h. am Zustandekommen eines solchen „Knotenpunktes“ beteiligt sind.

¹³ Es sei erwähnt, daß ein kristallographisch interessantes Phänomen zum gleichen Ergebnis geführt hat. Im Elementarkörper sind nämlich bei allen untersuchten Choleinsäuren vier Moleküle Desoxycholsäure enthalten (Mittlg. I, S. 446). Nun sollte aber nach den kristallographischen Grundvorstellungen eine Anzahl von Desoxycholsäuremolekülen pro Elementarkörper enthalten sein, die das Ein- oder Vielfache der Koordinationszahl darstellt (also mindestens 6 bzw. 8 bei den höheren Fettsäuren). Für diese scheinbare Diskrepanz ließ sich nur bei Annahme einer kettenförmigen Aneinanderreihung der Fettsäureketten eine plausible Erklärung (Mittlg. I, S. 448) geben. Es soll aber auf diese mehr kristallographischen Überlegungen hier nicht eingegangen werden.

Die röntgenographischen Befunde zwingen uns also, von der Vorstellung des „Koordinationszentrums“ zur „Koordinationslinie“ überzugehen, längs welcher die Desoxycholsäuremoleküle in einer in allen Fällen identischen Weise angeordnet sind. Wohl hängt eine durch die „Koordinationszahl“ gegebene Anzahl von Desoxycholsäuremolekülen mit einem bestimmten Fettsäuremolekül durch besondere Kräfte zusammen, aber das „Grundgitter“ der Desoxycholsäuremoleküle allein läßt die entsprechende Zusammengehörigkeit nicht mehr erkennen.

Die Analogie zu den anorganischen Komplexverbindungen haben wir demnach als rein formal zu betrachten und wenn RHEINBOLDT darauf hinwies, daß die Zahlenverhältnisse bei Bildung der Choleinsäuren die gleichen sind, wie man sie bei räumlich symmetrischer Gruppierung der Koordinationspartner um ein zentrales Molekül (Fettsäure) erwarten sollte,¹⁴ so muß diese Übereinstimmung eben als zufällig angesehen werden.

Sofern im folgenden der Ausdruck „Koordinationszahl“ weiter verwendet wird, geschieht dies in übertragener Bedeutung.

3. Die Schwierigkeit der „zu niederen Koordinationszahlen“ bei ganz langer Fettsäurekette.

Dieses wohl durchaus zwangsläufig aus den röntgenographischen Befunden entwickelte Bild stößt leider auf eine ernste

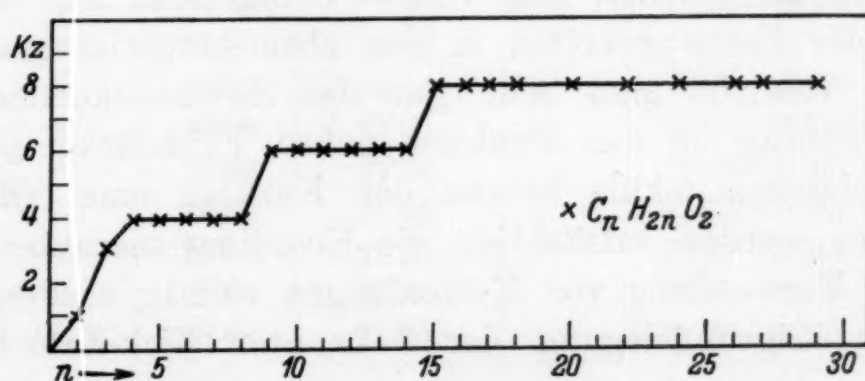


Fig. 3. Zusammenhang zwischen der Anzahl der C-Atome in der Fettsäurekette und der Koordinationszahl in den entsprechenden Choleinsäuren nach H. RHEINBOLDT.

Schwierigkeit. Betrachten wir das Diagramm in Fig. 3, wo nach RHEINBOLDT¹⁵ die Koordinationszahl gegen die der Länge der Fettsäureketten etwa proportionale Anzahl der Ketten C-Atome

¹⁴ Nach Berechnungen, die M. E. LEMBERT (Z. physik. Chem. 104 (1923) 101 im Zusammenhang mit Untersuchungen über anorganische Hydrate durchgeführt hatte.

¹⁵ Die Figur ist mit einer kleinen Abänderung der Arbeit in Liebigs Ann. Chem. 451 (1926) 256 entnommen. Aus dem experimentellen Teil dieser

aufgetragen ist, so sehen wir, daß die Koordinationszahl von Palmitinsäure ab auf 8 stehen bleibt und nicht mehr weiter ansteigt.

Ohne auf modellmäßige Überlegungen zunächst einzugehen, zeigt das Verhalten der Fettsäuren bis Palmitinsäure nach Fig. 3, daß der Abstand zweier solcher Punkte hoher Feldstärke etwa der Vergrößerung der Länge bei Zuwachs um 5–6 C-Atome entsprechen muß. Der nächste Sprung sollte dann spätestens bei C_{21} erfolgen, im Gegensatz zu den Feststellungen von RHEINBOLDT.

Wir haben in diesem Stehenbleiben der Koordinationszahl einen schwerwiegenden Widerspruch mit dem oben entwickelten Bild der kettenförmigen Aneinanderreihung zu erblicken.

Aus diesem Grund sei von einer Wiedergabe der röntgenographischen Strukturbestimmung vorläufig abgesehen und nur ein Ergebnis kurz angedeutet: Ordnet man die Desoxycholsäuremoleküle in der rhombischen Elementarzelle (sie besitzt im Mittel die Dimensionen $a=25.8$, $b=13.5$, $c=7.22$) derart an, daß Übereinstimmung mit der Raumgruppe V^3_{16} und in erster Näherung mit den gefundenen Interferenzintensitäten besteht, so zeigt diese Struktur parallel zur c -Achse Kanäle, in welchen die Fettsäuremoleküle untergebracht werden können. Längs dieser Kanäle sind die Desoxycholsäuremoleküle paarweise angeordnet. Der Abstand zweier Punkte hoher Feldstärke (entsprechend a in Fig. 2) ist dann gleich der c -Achse, also 7.22 \AA . Bringt man nun in diesen Kanälen die Fettsäureketten in der oben beschriebenen Weise unter, so versteht man sehr gut das Zustandekommen einer starken Bindung an den Punkten hoher Feldstärke, denn die Desoxycholsäuremoleküle kehren den Kanälen eine OH-Gruppe zu. Ferner werden tatsächlich die Koordinationszahlen bis zu C_{20} unter Verwendung von Kettenlängen richtig wiedergegeben, die unter Zugrundelegung der bekannten Zick-Zack-Struktur resultieren.

Wir legen für die Länge einer Fettsäurekette die Formel zugrunde:

$$L = [(n-1)1.25 + 1.2 + 3.6 \pm 0.3] \text{ \AA}$$

Arbeit (Seite 268), sowie aus einer späteren Arbeit [Liebigs Ann. Chem. 473 (1929) 250] geht nämlich hervor, daß schon bei 15 Kettenkohlenstoffatomen der Sprung auf die Koordinationszahl 8 erfolgt, während nach der Originalfigur erst Palmitinsäure diese Koordinationszahl haben sollte. Da es sich offenbar um ein Versehen in der Zeichnung handelt, haben wir die Abänderung gemäß den Angaben im experimentellen Teil der Arbeit vorgenommen.

¹⁶ Mittlg. II.

n ist die Anzahl der C-Atome, $(n-1) 1.25 \text{ \AA}$ demgemäß die Längenerstreckung der Kohlenstoffkette unter Annahme normaler C-C-Abstände von 1.55 \AA und der Tetraederwinkel von 108° für die Valenzen in der Kette; 1.2 \AA ist der Längenzuwachs durch die Carbonyl- bzw. Hydroxylgruppe und $(3.6 \pm 0.3) \text{ \AA}$ soll dem Abstand zweier Kettenenden entsprechen (von Mittelpunkt zu Mittelpunkt der endständigen Atome gerechnet), der pro Kette natürlich nur einmal zu nehmen ist.

Da an der Bildung eines Knotenpunktes zwei Desoxycholsäuremoleküle beteiligt sind, ist die Anzahl der auf eine Fettsäurekette entfallenden Knotenpunkte gleich der halben Koordinationszahl $\frac{k}{2}$. Der Abstand zweier Knotenpunkte ist c ; also muß die Länge einer Fettsäurekette gemäß Fig. 2 kleiner als $c \cdot \frac{k}{2}$, jedoch größer als $c \left(\frac{k}{2} - 1 \right)$ sein. Die Tabelle 1 zeigt (Vergleich der letzten Spalte mit den beiden vorhergehenden), daß dies tatsächlich bis C_{20} zutrifft¹⁷.

Tabelle 1.

n	$K \text{ exp.}$	$c \cdot \frac{k}{2}$	$c \left(\frac{k}{2} - 1 \right)$	$L = (n-1) 1.25 + 1.2 + 3.6 \pm 0.3$
* 4	4	14.44	7.22	8.25 - 8.85
* 8	4	14.44	7.22	13.25 - 13.85
9	6	21.66	14.44	14.50 - 15.10
14	6	21.66	14.44	20.75 - 21.35
15	8	28.88	21.66	22.00 - 22.60
* 16	8	28.88	21.66	23.25 - 23.85
* 18	8	28.88	21.66	25.75 - 26.35
20	8	28.88	21.66	28.25 - 28.85
* 22	8	28.88	21.66	30.75 - 31.35
* 26	8	28.88	21.66	35.75 - 36.35

Die röntgenographisch untersuchten Fälle wurden mit * bezeichnet. Wir dürfen aber sicher sein, daß auch die anderen, dazwischen liegenden Fettsäuren bis Zerotinsäure identische Dia-

¹⁷ Das Herausfallen der Azeto-Choleinsäure brauchte vorderhand nicht diskutiert zu werden, da sie (Mittlg. I) eine von den anderen Choleinsäuren abweichende Kristallstruktur besitzt. Eine gewisse Schwierigkeit macht auch die Propionsäure, die sich aber einigermaßen beheben läßt, wenn man Doppelmoleküle annimmt. Dies ist bei der bekannten Tendenz der niederen Fettsäuren zur Bildung von Doppelmolekülen nicht unplausibel. Beide Säuren wurden in die Tabelle nicht aufgenommen.

gramme ergeben, so daß die Ausdehnung der Gegenüberstellung auch auf diese Verbindungen sinnvoll ist. In die Tabelle wurden vor allem jene Säuren aufgenommen, bei welchen ein Sprung erfolgt.

Das Modell erklärt also nicht nur *qualitativ* das sprunghafte Ansteigen der Koordinationszahl, sondern gibt auch *quantitativ* dafür Rechenschaft, daß z. B. Laurinsäure die Koordinationszahl 6, Palmitinsäure die Koordinationszahl 8 hat usw. Umso merkwürdiger ist daher die bei den ganz hohen Fettsäuren auftretende Unstimmigkeit, in den gemäß Tabelle 1 die Fettsäureketten zu lang werden, d. h. die Koordinationszahlen zu niedrig sind.

Die Schwierigkeit bleibt bei Verlegung der Fettsäureketten in jede beliebige andere Richtung des Kristalls bestehen, sofern wir nur von der kettenförmigen Aneinanderreihung in einem Kanal ausgehen. Von allen Möglichkeiten ist der beschriebene Verlauf parallel zur *c*-Achse aus Gründen der Raumerfüllung und im Hinblick auf die Interferenzintensitäten am wahrscheinlichsten.

4. Schlußwort.

Wir haben in der vorliegenden Arbeit die Situation zu schildern versucht, die sich beim Vergleich der chemischen und röntgenographischen Resultate ergibt. Es ist im Moment nicht abzusehen, von welcher Seite eine schließliche Klärung kommen wird. Jedenfalls hat das weitere Versuchsprogramm in einer Überprüfung der chemischen und einer Erweiterung der röntgenographischen Befunde zu bestehen.

Obwohl die äußerst sorgfältig durchgeführten Versuche RHEINBOLDTS durchaus zuverlässig erscheinen, wird man doch die Frage diskutieren müssen, ob nicht vielleicht bei der Ausfällung der Desoxycholsäure doch ein Teil in der Alkoholphase zurückbleibt¹⁸ und so die Analysenergebnisse fälscht.

In röntgenographischer Hinsicht wird man zunächst versuchen, die Fettsäureketten durch Einführung von Halogenatomen für den Röntgenstrahl besser sichtbar zu machen. Im weiteren Verlaufe werden dann vergleichende Untersuchungen mit anderen Molekülverbindungen der Desoxycholsäure durchzuführen sein.

Herrn Prof. Dr. H. MARK sind wir für die Förderung der Arbeit und sein stetes Interesse zu größtem Dank verpflichtet.

¹⁸ RHEINBOLDT (l. c.) geht in Anlehnung an WIELAND und SORGE (l. c.) so vor, daß er die Choleinsäure in Alkohol löst, die Desoxycholsäure durch Xylol ausfällt und nun die zurückbleibende Fettsäure durch Titration bestimmt.

Die Lokalstromtheorie der Metallpotentiale II

Metallpotentiale in sauerstoffhaltigen oder oxydierenden Lösungen

Von

W. J. MÜLLER

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe an der Technischen Hochschule Wien

(Mit einer Figur im Text)

(Eingelangt am 30. 11. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 3. 12. 1936)

Viele Metallpotentiale gegen wäßrige Lösungen werden durch gelösten Sauerstoff oder besonders durch Anwesenheit von Oxydationsmitteln mehr oder weniger weitgehend nach edlen Werten verschoben. Besonders MUTMANN und FRAUNBERGER¹ haben auf diese Verhältnisse hingewiesen und die Einstellung der von ihnen so genannten Luftpotentiale als eine Passivitätserscheinung aufgefaßt und durch die Bildung einer Sauerstoffhaut zu erklären gesucht.

Durch eingehende Versuche² haben wir zeigen können, daß die Potentialverschiebung durch Sauerstoff z. B. am Nickel mit der Größe der freien Metalloberfläche zusammenhängt und daß ihre qualitative Erklärung dahin geht, daß an einem, mit einer natürlichen Deckschicht versehenen Metall sich ein Lokalstrom einstellt, für welchen das freiliegende Metall Anode, die Oxydschicht Kathode ist. In diesem Fall kann das gemessene Potential durch die Gleichung

$$e' = \varepsilon_{me} + i_L w_p \quad 1)$$

wiedergegeben werden, deren quantitative Übereinstimmung mit den Tatsachen in einer Reihe von Abhandlungen nachgewiesen wurde³.

In der vorhergehenden Abhandlung⁴ wurde gezeigt, daß das Potentialverhalten in sauerstofffreien Lösungen durch die Gleichung

$$e' = \left(\varepsilon_{me_0} + \frac{0.058}{n} \log C_{Me Ion} \right) (1 - K) + (\varepsilon_{h_0} + 0.058 \log C_{H Ion}) K \quad 2)$$

quantitativ erfaßt wird, welche auf Versuche von MC AULAY und

¹ W. MUTMANN und F. FRAUNBERGER, S.-B. Bayr. Akad. Wiss. 34 (1904) 201.

² W. J. MÜLLER, Korros. u. Metallschutz 10 (1934) 3.

³ W. J. MÜLLER, Korros. u. Metallschutz 12 (1936) 135.

⁴ W. J. MÜLLER, Zur Theorie der Metallpotentiale I im Druck.

SPOONER am Cadmium, BODFORSS am Eisen, COLOMBIER am Nickel und Versuche am Zink von STRAUMANIS angewandt wurde und eine Klärung der komplizierten Verhältnisse der Potentialeinstellung eines Metalles in Abhängigkeit vom Metallpotential, Lokalkathodenpotential (früher Deckschichtenpotential genannt) und dem Korrektionskoeffizienten K ergab.

Im nachstehenden wird der Versuch gemacht, diese quantitativen Gesetze auf das Verhalten von Elektroden auszudehnen, welche sich in sauerstoffhaltigen — oder Oxydationsmittel enthaltenden Lösungen befinden. Auch hier muß prinzipiell die Gleichung 1 gelten, in welcher jedoch i_L einen Lokalstrom bedeutet, der durch die Anwesenheit von Oxydationsmitteln beeinflußt oder eventuell sogar bedingt ist. Hierbei besteht der Unterschied, daß die kathodische Depolarisation im Falle von Luft- und Oxydationsmitteln freien Lösungen durch Entladung von H -Ionen erfolgt, während bei Anwesenheit von Sauerstoff oder Oxydationsmitteln diese ebenfalls depolarisierend wirken.

Bei der viel größeren Wanderungsgeschwindigkeit der H -Ionen gegenüber allen anderen Kationen läßt sich leicht berechnen, daß die Verarmung von H -Ionen an der Kathode im allgemeinen nur eine sehr kleine sein kann, so daß zur Aufrechterhaltung einer konstanten H -Ionen Konzentration nur sehr wenig H -Ionen durch Diffusion zugeführt werden müssen und also hier die depolarisierende Substanz durch den Lokalstrom selbst zugeführt wird. Im Gegensatz hierzu sind gelöster Sauerstoff, Jod, Wasserstoffsuperoxyd und Chromsäure sowie andere Oxydationsmittel keine Kationen und selbst im Falle von kationischen Oxydationsmitteln wie Fe^{+++} sind die Überführungsverhältnisse wegen der durch Hydrolyse vorhandenen H -Ionen so ungünstig, daß man sagen kann, *alle* oxydierenden Depolarisationsmittel können der Metalloberfläche nur durch *Diffusion* zugeführt werden.

Hierdurch ist ein prinzipieller Unterschied gegenüber der Depolarisation durch im Überschuß vorhandene Wasserstoffionen gegeben, welcher in den früheren Arbeiten, z. B. Zur Theorie der Korrosion III, Korrosion und Metallschutz 11, S. 25 ff, besonders Seite 30 zwar kurz erwähnt, aber nicht in ihren Konsequenzen verfolgt wurde und welcher kurz gesagt darin bestehen, daß bei Depolarisation durch ein Oxydationsmittel, der durch kathodische Depolarisation durch ein hinzudiffundierendes Oxydationsmittel hervorgerufene Lokalstrom von dem Potential der

Kathode in weitem Umfang unabhängig ist und durch die aus der Diffusionstheorie sich ergebenden Gesetze dargestellt werden muß.

Diese Gesetze für die Depolarisation durch solche Depolarisatoren in einem gewöhnlichen galvanischen Element sind durch die Untersuchungen von NERNST⁵ und BRUNNER⁶, welche in die Literatur eingegangen sind klargestellt und sollen hier kurz an Hand der Ausführungen bei EUCKEN⁷ kurz besprochen werden.

Für den Fall, daß Jod als depolarisierende Substanz vorhanden ist und daß eine Jodlösung zwischen zwei unpolarisierbaren Elektroden elektrolysiert wird, ist der Spannungsunterschied zwischen den Elektroden gegeben durch die Verschiedenheit der Konzentration des Jods an der Anode, gegenüber der Konzentration an der Kathode. An der Kathode findet die Reduktion des Jods zu Jodionen bei beliebig kleiner Spannung gegen die Jodelektrode statt. Hierdurch tritt aber eine Verarmung an Jod an der Kathode ein. Die elektromotorische Kraft eines solchen Elementes ist dann die einer Konzentrationskette, entsprechend Gleichung

$$E = E_D = \frac{RT10^{-4}}{2} \ln \frac{C_0}{C_K}; \quad (3)$$

solange an der Kathode nur die Aufladung von Jod eintritt, hängt die Stromstärke lediglich von der Menge Jod ab, das an der Kathode zur Aufladung kommt und wird durch die Diffusionsgleichung

$$J = \frac{2FDQ(C_0 - C_K)}{\delta'} \quad (4)$$

wiedergegeben. Durch Eliminierung von C_K aus den beiden Gleichungen erhält man eine Beziehung zwischen E und J , welche als Stromspannungskurve oder Charakteristik in Fig. 1 wiedergegeben ist. Aus dieser Figur geht hervor, daß im stationären Zustand die Stromstärke in einem weiteren Bereich von der Spannung unabhängig ist. Ist die Jodkonzentration an der Kathode Null und wird die Spannung über 0,5 Volt erhöht, so tritt an Stelle der

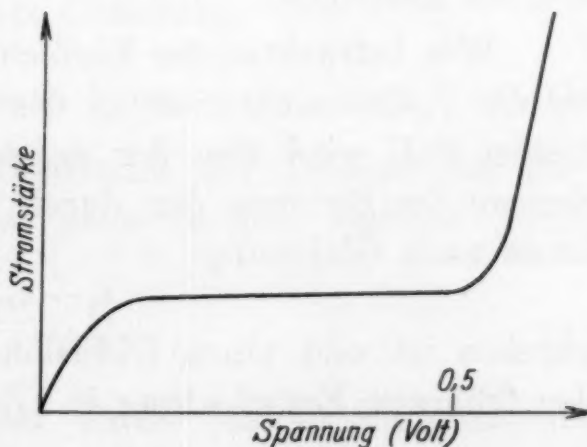


Fig. 1.

⁵ W. NERNST, Z. physik. Chem. **47** (1904) 52.

⁶ E. BRUNNER, Z. physik. Chem. **47** (1904) 57.

⁷ A. EUCKEN, Lehrbuch der chemischen Physik (579) Leipzig 1930.

Aufladung der Jodmoleküle die Entladung von Wasserstoffionen zu Wasserstoff.

Die Verhältnisse bleiben praktisch dieselben, wenn an Stelle der reversiblen Jodelektrode an einer unangreifbaren Elektrode eine angreifbare Elektrode tritt; die elektromotorische Kraft eines solchen Elementes kann dann als das ε_s der Kathode, minus ε_{me} der Anode geschrieben werden, wenn man dabei die Flüssigkeitspotentiale vernachlässigt. Wird ein solches Element mit einem nicht oxydierenden Elektrolyten z. B. Schwefelsäure und Platin als Kathode aufgebaut, so stellt sich an der Platin-kathode das Wasserstoffpotential ein und die Stromstärke ist gegeben durch die Formel

$$i = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{me}}{w} \quad 5)$$

wo w den Widerstand der gesamten Kombination bedeutet. Wird nun zu der Schwefelsäure im Kathodenraum Jodlösung zugegeben, so wird die Stromstärke der ganzen Kombination um den Betrag des Diffusionsstromes, der durch die Entladung der Jodmoleküle bewirkt wird, vermehrt werden, wobei das Kathodenpotential theoretisch so lange konstant bleibt, als die hinzudiffundierenden Jodmoleküle durch den Strom vollständig verbraucht werden, d. h. $C_{JK}=0$ bleibt. Wird die Jodkonzentration gesteigert, so muß man zu einem Grenzpunkt kommen, wo die hinzudiffundierenden Jodmoleküle nicht mehr vollständig depolarisiert werden und das Potential wird von diesem Moment an bei weiterer Vergrößerung der Jodkonzentration nach edleren Werten ansteigen.

Wir betrachten der Einfachheit halber nur diejenigen Fälle, wo die Jodkonzentration an der Kathode praktisch Null ist. In diesem Fall wird also der gesamte Strom gegeben sein als die Summe des Stromes der durch die Entladung von Wasserstoffionen nach Gleichung

$$\varepsilon_s - \varepsilon_{me} = i w \quad 6)$$

gegeben ist und einen Diffusionsstrom J , den wir entsprechend der früheren Entwicklung in Gleichung

$$J = 2 F D Q \frac{C_0}{\delta} \quad 7)$$

schreiben können und sich als Gesamtstrom i_g in Gleichung

$$i_g = J + i = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{me}}{w} + 2 F Q D \frac{C_0}{\delta} \quad 8)$$

zusammenfassen läßt.

Was die Vorgänge an der Kathode anlangt, ist es klar, daß an einer Kathodenstelle wo der Wasserstoff entladen wird, keine Aufladung von Jod eintreten kann und umgekehrt. Je mehr Jod an die Kathode herandiffundiert, desto größer wird die von Jodpolarisationen besetzte Kathodenfläche werden, d. h. bei steigender Jodkonzentration muß der Wasserstoffanteil zurückgehen.

Für die Depolarisation an Kathoden von Lokalelementen muß natürlich der gleiche Vorgang eintreten. Unter dieser Voraussetzung läßt sich für niedere Konzentrationen des Oxydationsmittels die Abhängigkeit des gemessenen Potentials von der Konzentration des Oxydationsmittels in folgender Weise ableiten. Nach dem früher Gesagten gilt für das gemessene Potential die allgemeine Gleichung

$$e' = \varepsilon_{me} + i_g w_p \quad 9)$$

wo e' das gemessene Potential und w_p den Widerstand in den Poren bedeutet. Dieser Strom in den Poren setzt sich entsprechend Gleichung

$$i_g = i_h + i_0 \quad 10)$$

zusammen aus dem Strom i_h der aus der Polarisation der Wasserstoffionen stammt und dem Strom i_0 der der Konzentration des Oxydationsmittels entspricht. Dieser Gesamtstrom i_g verzweigt sich also nach dem Wasserstoffdepolarisationsteil der Kathodenfläche und dem durch das Oxydationsmittel depolarisierenden Anteil der Kathodenfläche. Für den Wasserstoffstrom können wir also nach dem KIRCHHOFF'schen Satz Gleichung

$$\varepsilon_s - \varepsilon_{me} = i_g w_p + i_h w_s \quad 11)$$

ansetzen, in welcher w_s den Widerstand der Deckschicht darstellt. Der Diffusionsstrom i_0 ist nach Obigem gegeben durch die Gleichung

$$J = 2 F D Q \frac{C_0}{\delta} \quad 12)$$

in welcher der Querschnitt Q der durch das Oxydationsmittel besetzten Kathodenfläche entspricht. Setzen wir für i_g , $i_h + i_0$ ein und für i_h den Wert der sich aus Gleichung 11 ergibt, so erhalten wir Gleichung

$$e' = \varepsilon_{me} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{me}) - i_g w_p}{w_s} w_p + \frac{2 F D Q C_0}{\delta} w_p \quad 13)$$

Falls kein Oxydationsmittel vorhanden ist, fällt der Ausdruck für den Diffusionsstrom weg und man muß durch Umformung zu dem Ausdruck für das Potential in oxydationsmittelfreien Lösungen wie es in der vorigen Abhandlung [Gleichung 13] entwickelt ist, kommen. Eine leichte Rechnung ergibt, daß dies in der Tat der Fall ist und wir mit dieser Gleichung weiter rechnen können. Um eine übersichtliche Gleichung zu erhalten, trennen wir nach den verschiedenen Größen und erhalten Gleichung

$$e' = \varepsilon_{me} \left(1 - \frac{w_p}{w_s} \right) + \varepsilon_s \frac{w_p}{w_s} - \frac{i_g w_p^2}{w_p} + \frac{2FDQC_0}{\delta} w_p. \quad (14)$$

Vergleicht man diese Gleichung mit der in der Gleichung $e' = \left(\varepsilon_{me_0} + \frac{0.058}{n} \log C_{Me Ion} \right) (1 - K) + (\varepsilon_{h_0} + 0.058 \log C_{H Ion}) K$ 15) wiedergegebenen, in welcher sie bei Wegfall des Oxydationsmittels übergeht und in welcher $K = \frac{w_p}{w_p + w_s}$ ist, so ist sie dieser gegenüber wesentlich komplizierter und ist nicht ohne weiteres experimentell verifizierbar. Trotzdem läßt sich an Hand von experimentellem Material aus der Literatur die prinzipielle Richtigkeit der Gleichung, über welche zur Zeit im Institut weitere Versuche angestellt werden, dartun.

Für den Fall, daß das Wasserstoffüberspannungspotential edler ist als das Metallpotential, fallen alle Glieder welche i_h entsprechen weg und die Gleichung 14 vereinfacht sich in diesem Fall zu Gleichung

$$e' = \left(\varepsilon_{me_0} + \frac{0.058}{n} \log C_{Me Ion} + \frac{2FDQC_0}{\delta} w_p \right) \quad (16)$$

die Potentialänderung entspricht in diesem Fall der Größe des Diffusionsstromes multipliziert mit w_p . Die Gültigkeit der Diffusionsgeschwindigkeitsformel für den Fall, daß das Inlösunggehen nicht rein chemisch, sondern durch Lokalstromwirkung erfolgt, läßt sich leicht erbringen. Nach Gleichung 7 ist die Stromstärke J proportional der Konzentration C_0 des Jods in der Lösung. Es muß daher

$$dJ = \frac{2FDQ}{\delta} dC \quad (17)$$

eine Änderung dJ der Änderung dC multipliziert mit $\frac{2FDQ}{\delta}$ sein und Gleichung

$$\frac{dJ}{dt} = \frac{2FDQ}{\delta} \frac{dC}{dt} \quad (18)$$

Hieraus ergibt sich in bekannter Weise

$$\log \frac{i_1}{i_2} = K(t_1 - t_2). \quad (19)$$

Wo i_1 und i_2 aus der Konzentrationsänderung berechnet wird, d. h. bei Wirkung eines Lokalstroms, gilt dieselbe Diffusionsgeschwindigkeitsgleichung wie bei der Annahme, daß sie rein chemisch erfolgt. Diese Tatsache ist schon früher beleuchtet worden.

Schon in seiner bekannten Abhandlung hat NERNST⁸ gezeigt, daß elektrochemische Reaktionen für den Fall, daß die eigentliche Reaktionsgeschwindigkeit unendlich groß ist, ebenfalls durch Diffusionsgleichungen dargestellt werden. Trotzdem ist vielfach von CENTNERSZWER u. a.⁹ die Darstellung der Geschwindigkeit der Metallkorrosionen durch eine Diffusionsgleichung als Beweis für die rein chemische Natur dieser Reaktionen ge- deutet worden. Aber schon PALMAER¹⁰ hat in seiner großen Arbeit auf S. 36 ff darauf hingewiesen, daß die Tatsache, daß bei der Korrosion der Metalle unter geeigneten Korrosionsverhältnissen das Verhalten durch eine Diffusionsgleichung dargestellt wird, keine Entscheidung darüber zuläßt, ob die Reaktion rein chemisch oder nach seiner Annahme durch Lokalelemente erfolgt, sondern daß diese nur beweist, daß die zugrundeliegende Reaktion an der Grenzfläche mit unendlich großer Geschwindigkeit vor sich geht.

Nun sind die Reaktionen an der Anode und Kathode, wie aus den Arbeiten von E. BRUNNER¹¹ überzeugend hervorgeht, unendlich schnell und lassen sich bei genügend kleiner Konzentration des Depolarisators einwandfrei durch Diffusionsgleichungen darstellen. Aus unserer obigen Ableitung geht nun hervor, daß in dem Falle, daß die Korrosionsreaktion durch Lokalelemente vor sich geht, immer eine Potentialverschiebung damit verbunden sein muß, welche zahlenmäßig durch den Ausdruck w_p mal Diffusionsstrom gegeben ist. Über die Verschiedenheit läßt sich ohne weiteres aussagen, daß sie mit dem w_p wächst,

⁸ l. c.

⁹ M. CENTNERSZWER und W. ZABLOCKI, Z. physik. Chem. 122 (1926) 458.

¹⁰ W. PALMAER, The Corrosion of metals, Theory and Experiments, Stockholm 1929.

¹¹ l. c.

d. h. daß sie im Falle weitgehender Bedeckung verhältnismäßig groß und im Falle von sehr kleiner Bedeckung sehr klein sein muß.

Für den Fall, daß zu einer in Auflösung im Oxydationsmittel befindlichen Metalloberfläche eine Hilfskathode zugeschaltet wird, was der Verwirklichung des Differenzeffektes nach THIEL und ECKELL entspricht, ergibt sich aus den obigen Entwicklungen, daß in diesem Fall, unter sonst gleichen Verhältnissen zu dem Lokalstrom sich der elektrische Strom der durch Depolarisation an der Hilfskathode entsteht hinzu addiert wird, d. h. der Differenzeffekt muß in diesem Fall gleich Null werden, wenn die Fläche der Hilfskathode gleich der Lokalkathodenfläche ist und die Polarisation $i_g \cdot w_p$ muß also den Wert $(i_h + i_0) (w_p)$ annehmen.

Zusammenfassung.

Die Grundgleichung für die Potentialeinstellung eines Metalles

$$e' = \varepsilon_{me} + i_L w_p \quad 1)$$

gilt für den Fall, daß die kathodische Polarisation nicht durch Diffusionsvorgänge bedingt ist, in der Form

$$e' = \left(\varepsilon_{me_0} + \frac{0.058}{n} \log C_{Me Ion} \right) (1 - K) + (\varepsilon_{h_0} + 0.058 \log C_{H Ion}) K, \quad 2)$$

wo nach

$$\frac{w_p}{w_p + w_s} = K \quad 3)$$

K den Korrektionskoeffizienten darstellt. In dem Fall, daß die kathodische Depolarisation durch oxydierende Agenzien in relativ kleiner Konzentration bewirkt wird, wie dies z. B. bei der natürlichen Korrosion durch gelösten Sauerstoff eintritt, liegt der Fall insofern anders, als das oxydierende Agenz an die Kathode nicht durch den Strom transportiert wird, sondern im allgemeinen nur durch Diffusion an die Kathode gelangen kann. In diesem Fall ist die Größe eines Stromes durch eine Zelle mit einer derartig depolarisierten Kathode, in unserem Fall also des Lokalstromes durch eine Diffusionsgleichung

$$J = 2FDQ \frac{C_0}{\delta} \quad 4)$$

gegeben.

Tritt eine derartige Depolarisation neben der Wasserstoffdepolarisation ein, so wird sich in den Poren der Deckschicht

die von der Wasserstoffdepolarisation herrührende Stromstärke und die von der Oxydanz herrührende Stromstärke addieren und wir erhalten für den gesamten in den Poren fließenden Strom, den Ausdruck

$$i_g = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{me}}{w} + 2 F Q D \frac{C_0}{\delta} \quad (5)$$

Durch Einsetzen der Werte erhält man für die Potentialverschiebung e' die Gleichung

$$e' = \varepsilon_{me} \left(1 - \frac{w_p}{w_s} \right) + \varepsilon_h \frac{w_p}{w_s} - \frac{i_g w_p^2}{w_s} + \frac{2 F D Q C_0}{\delta} w_p, \quad (6)$$

welche bei Abwesenheit von oxydierenden Agenzien in die Gleichung 2 übergeht und für den Fall, daß keine Wasserstoffdepolarisation vorhanden ist, in die Gleichung

$$e' = \left(\varepsilon_{me_0} + \frac{0.058}{n} \log C_{Me Ion} + \frac{2 F D Q C_0}{\delta} w_p \right) \quad (7)$$

übergeht. Aus dieser Gleichung ergibt sich, daß für die Geschwindigkeit des Angriffes eines Metalles bei Anwesenheit von Oxydationsmitteln dieselbe Diffusionsgeschwindigkeitsgleichung gelten muß, wie wenn der Angriff durch rein chemische Einwirkung erfolgt. Die Gültigkeit des Diffusionsgeschwindigkeitsgesetzes läßt also, wie besonders PALMAER betont hat, keinen bestimmten Schluß darauf zu, ob der Angriff durch Lokalelementwirkung oder durch rein chemische Wirkung erfolgt.

Es geht aber auch aus der Gleichung 6 hervor, daß im Falle, daß der Lokalstrom wirkt, ein Potentialverschiebung vorhanden sein muß, welche der Konzentration des Oxydationsmittels und der Größe w_p , dem Widerstand in den Poren proportional ist.

Für den Differenzeffekt im Falle der Wirkung oxydierender Substanzen ergibt sich, daß hier der Differenzeffekt gleich Null sein muß, wenn die Fläche der Hilfskathode gleich der Lokalkathodenfläche ist, daß aber das Potential $e' = \varepsilon_{me} + (i_h + i_0) w_p$ betragen muß.